

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063865

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C10M141/10
// (C10M141/10
C10M139:00
C10M137:06
C10M129:26)
C10N 10:02
C10N 10:04
C10N 30:02
C10N 30:12
C10N 40:25

(21)Application number : 11-216018

(71)Applicant : LUBRIZOL CORP:THE

(22)Date of filing : 29.07.1999

(72)Inventor : STACHEW CARL F
SHANKLIN JAMES R

(30)Priority

Priority number : ~~98~~^{09/}127471 Priority date : 31.07.1998 Priority country : US

(54) ALCOHOL BORIC ACID ESTER AND BORATED DISPERSANT FOR IMPROVING
CORROSION OF BEARING IN ENGINE OIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubrication composition for improving the corrosion of copper-lead bearings of an engine which comprises a borated dispersant, a metal salt of a phosphorus-containing acid, a metal overbased composition and a borate ester.

SOLUTION: A composition for reducing the corrosion of copper-lead bearings in a preparation is a composition comprising a major amount of a lubricating viscous oil and a minor amount of a corrosion reducing additive containing (A) a borated dispersant having a total base number of 20-160 on an oil-free basis; (B) a metal salt of a phosphorus-containing acid; (C) a metal overbased composition containing at least one of a carboxylate salt, a phenolate and a sulfonate salt in which the metal is lithium, sodium, potassium, magnesium or calcium; and, as an improvement, (D) a boric acid ester, the boric acid ester and the boric acid chloride dispersing agent, herein, giving 20 to about 800 ppm (mass) boron.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63865

(P2000-63865A)

(43) 公開日 平成12年 2 月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 1 0 M 141/10

C 1 0 M 141/10

// (C 1 0 M 141/10

139: 00

137: 06

129: 26)

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-216018

(22) 出願日 平成11年 7 月29日 (1999. 7. 29)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 2 7 . 4 7 1

(32) 優先日 平成10年 7 月31日 (1998. 7. 31)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591131338

ザ ルブリゾル コーポレイション

THE LUBRIZOL CORPOR
ATION

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイ
クリフ レークランド プールバード
29400

(72) 発明者 カール エフ. スタチュー

アメリカ合衆国 ミシガン 49024, ポ
ーテイジ, ウッドクレスト ストリート
7542

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジン油でのベアリング腐食を改良するためのアルコールホウ酸エステルおよびホウ酸塩化分散剤

(57) 【要約】

【課題】 エンジンの銅-鉛ベアリング腐食を改良するための、ホウ酸塩化分散剤、リン含有酸の金属塩、金属オーバーベース化組成物およびホウ酸エステルを含有する潤滑組成物を提供すること。

【解決手段】 調合物の銅-鉛ベアリング腐食を低減するための組成物であって、該組成物は、主要量の潤滑粘性のある油および少量の以下を含む腐食低減添加剤を含有する：

(A) 油を含まない基準で、20～160の全塩基価を有するホウ酸塩化分散剤；

(B) リン含有酸の金属塩；および

(C) 少なくとも1種のカルボン酸塩、フェネートまたはスルホン酸塩を含有する金属オーバーベース化組成物であって、ここで、該金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムであり、ここで、改良点は、以下を包含する：

(D) ホウ酸エステルであって、ここで、該ホウ酸エステルおよび該ホウ酸塩化分散剤は、20～約800 (p p m) 質量のホウ素を与える。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 調合物の銅-鉛ベアリング腐食を低減するための組成物であって、該組成物は、主要量の潤滑粘性のある油および少量の以下を含む腐食低減添加剤を含む：

(A) 油を含まない基準で、20～160の全塩基価を有するホウ酸塩化分散剤；

(B) リン含有酸の金属塩；および

(C) 少なくとも1種のカルボン酸塩、フェネートまたはスルホン酸塩を含有する金属オーバーベース化組成物であって、ここで、該金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムであり、ここで、改良点は、以下を包含する：

(D) ホウ酸エステルであって、ここで、該ホウ酸エステルおよび該ホウ酸塩化分散剤は、20～約800 (ppm) 質量のホウ素を与える。

【請求項 2】 前記分散剤が、少なくとも1個の脂肪族置換基を含む少なくとも1種のフェノールとホルムアルデヒドおよびアミノ化合物とのマンニッヒ反応生成物であり、該フェノール上の該置換基が、平均して、50個～7000個の炭素原子を有する実質的に飽和なヒドロカルビル基であり、該アミノ化合物が、エチレンポリアミンであり、そして該分散剤が、油を含まない基準で、100以下の全塩基価を有する、請求項 1 に記載の組成物。

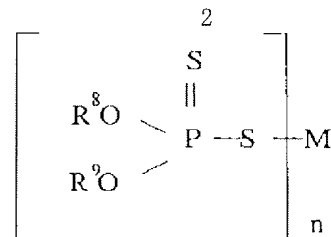
【請求項 3】 前記分散剤が、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤と (a) アンモニアまたは (b) アミンの少なくとも1種との反応生成物であり、該ヒドロカルビル基が、平均して、約40個～約500個の炭素原子を含有し、該ヒドロカルビル基が、少なくとも約1500～5000の数平均分子量を有するポリアルケンから誘導され、該コハク酸基の当量数：該ヒドロカルビル基の当量数が、少なくとも約1.3であり、該アミンが、モノアミンまたはポリアミンを包含し、そして該分散剤が、油を含まない基準で、少なくとも40の全塩基価を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】 前記ヒドロカルビル基が、ポリブテン、ポリプロピレンまたはそれらの混合物を含有するポリオレフィンから誘導される、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】 前記アミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール、ジエチルアミノプロパノールまたはアミノプロパノールを包含する、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】 前記リン含有酸の前記金属塩が、次式である、請求項 1 に記載の組成物：

【化 1】



ここで、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、3個～約30個の炭素原子を含有するアルキル基であり、そして M は、金属であり、ここで、該金属 M は、第 I 族金属、第 II 族金属、アルミニウム、鉛、スズ、マンガン、コバルト、ニッケル、銅またはそれらの混合物を含み、そして n は、 M の原子価に等しい整数である。

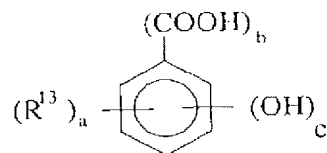
【請求項 7】 前記リン含有酸の前記金属塩が、五硫化リンとアルコール混合物とを反応させることにより調製され、該アルコール混合物が、少なくとも10モルパーセントのイソプロピルアルコール、第二級ブチルアルコール、またはイソプロピルアルコールおよび第二級ブチルアルコールの混合物と、約3個～約13個の炭素原子を含む少なくとも1種の第一級脂肪族アルコールとを含有する、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】 前記金属オーバーベース化組成物が、前記アルキル基が少なくとも15個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化アリアルスルホン酸から誘導した金属オーバーベース化スルホン酸塩、少なくとも8個の脂肪族炭素原子を有する脂肪酸から誘導した金属オーバーベース化カルボン酸塩、または該アルキル基が少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化フェノールとホルムアルデヒドとの反応から誘導した金属オーバーベース化フェネートである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】 前記フェネートが、アルキル基が少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化フェノールと硫化剤との反応から誘導されるか、または前記フェネートが、少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化フェノールと硫化剤およびホルムアルデヒドとの反応から誘導される、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】 前記金属オーバーベース化組成物が、次式のアルキル化サリチル酸から誘導した金属オーバーベース化サリチル酸塩である、請求項 1 に記載の組成物：

【化 2】

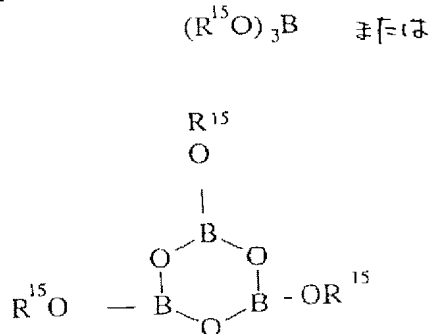


ここで、 R^{13} は、4個～400個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素ベースの基であり、 a は、1～3の整数であり、 b は、1または2であり、そして c は、0、1または2であるが、但し、 R^{13} および a は、該酸分子が、少なくとも、平均して、約12個の炭素原子を含有

するようにされる。

【請求項11】 前記ホウ酸エステルが、次式である、請求項1に記載の組成物：

【化3】



ここで、 R^{15} は、水素、または2個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であるが、但し、少なくとも1個の R^{15} は、4個～約16個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エンジンの銅－鉛ベアリング腐食を改良する潤滑油組成物に関する。この潤滑油組成物は、ホウ酸塩化分散剤、リン含有酸の金属塩、金属オーバーベース化組成物およびホウ酸エステルを含有する。

【0002】

【従来の技術】 エンジン油調合物として有用である潤滑組成物は、典型的には、分散剤、清浄剤、耐摩耗剤および消泡剤、ならびに他の種類の潤滑剤を含有する。この種類の潤滑油組成物は、典型的には、スラッジおよびパーニッシュの形成を制御し、そして一般に、良好なエンジン寿命を促進する。典型的な潤滑油組成物のいずれも、自動車のエンジンで起こることが知られている好ましくない影響の全てを解決するものではない。

【0003】 所定の操作条件下にて、あるエンジンで十分に作動する潤滑油組成物は、異なるエンジンまたは異なる条件下にて使用するとき、必ずしも充分には作動しない。理論的には、潤滑剤は、エンジンおよび作動条件の各可能な組み合わせに対して設計できるものの、このような戦略は、多くの異なる種類のエンジンが存在しこれらのエンジンが異なる条件下にて使用されるので、実用的ではない。従って、異なる種類のエンジンで広範囲の条件（例えば、燃料の種類、操作負荷および温度）にわたってよく作動する潤滑剤が望ましい。潤滑油組成物の設計は、所望の特性を与えるために潤滑油ベースストックに添加される化学物質の濃縮混合物が、広範囲の異なる品質のベースストックにわたって、よく作動すべきであるという点で、さらに複雑となっている。これらの要件を満たすことは、極めて困難である。その理由は、その調合が複雑であり、潤滑剤がよく作動するかどうか

を確認する試験が極めて高価であり、かつ時間がかかるうえに、可変要素を十分に制御できないので、実地試験のデータを集めることが困難であるからである。

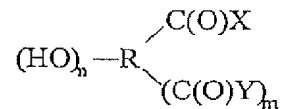
【0004】 米国特許第3,087,936号（Le Sueur, 1963年4月30日）は、油溶性窒素およびホウ素含有組成物を調製する方法に関し、この方法は、その構造内に、以下の（A）および（B）が存在することにより特徴づけられるアシル化窒素組成物を、該アシル化窒素組成物の各モルに対して、約0.1原子割合のホウ素から、該アシル化窒素組成物の窒素の各原子割合に対して、約10原子割合のホウ素を与える量で、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸およびホウ酸エステルで処理する工程を包含する：（A）スクシノイル基、スクシンイミドイル基およびスクシノイルオキシ基からなる部類から選択した実質的に炭化水素で置換したコハク酸基であって、ここで、この実質的な炭化水素置換基は、少なくとも50個の脂肪族炭素原子を含有する；および（B）該コハク酸基に直接結合した窒素原子により特徴づけられる窒素含有基。

【0005】 米国特許第4,741,848号（Kochら, 1988年5月3日）は、以下の（A）と（B）とを反応させる工程を包含する方法に関する：

（A）次式の少なくとも1種のヒドロキシ置換エステル、アミドまたはイミド：

【0006】

【化4】



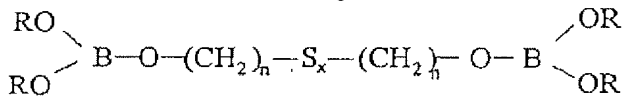
【0007】 ここで、Rは、二価ヒドロカルビル基であり、Xは、 $-OR'$ または $-NR'R''$ であり、ここで、 R' は、ヒドロカルビル基であり、そして R'' は、水素またはヒドロカルビル基であり、Yは、OHまたはXであり、mは、0～2であるか、またはXおよび1個のYは、一緒になって、環状イミドを形成する単一の NR' 基を表わし、そしてnは、1～10の整数であるが、但し、このヒドロカルビル基Rの炭素原子1個あたり、1個の遊離水酸基だけが結合している；および

（B）ホウ酸、三酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素、ホウ素アミドおよびホウ素エステルからなる群から選択したホウ素化合物。

【0008】 米国特許第4,859,353号（Coulough, 1989年8月22日）は、次式のイオウ含有ホウ酸エステルおよびそれらの混合物および重合体形状を提供している：

【0009】

【化5】



【0010】（ここで、各Rは、1個以上の-XR''基で必要に応じて置換したヒドロカルビル基であるか、または1個のホウ素に結合した2個のR'基は、-(R'₂C)_m基を表わし、xは、1～4であり、各nは、1～6であり、各mは、2～4であり、そして各R'は、水素、-XR''基、または1個以上の-XR''基で必要に応じて置換したヒドロカルビル基であり、Xは、O、S

10

またはNR''であるか、または2個のR'基は、一緒にな

って、脂環式環または複素環式環を形成し、そしてR''は、水素、ヒドロカルビル基またはヒドロカルビルーカルボニル基である）。

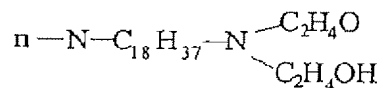
【0011】米国特許第5,078,893号(Ryerら、1992年1月7日)は、相互に相溶性の添加剤の組み合わせ、および動力伝達組成物（特に、自動変速機流体）に対して耐摩耗、酸化防止および摩擦調節を与えるためのそれらの使用に関する。これらの添加剤は、好ましくは、分散剤（例えば、ポリイソブテニルスクシンイミドまたはそれらのホウ酸塩誘導体）と組み合わせ

20

て、有機亜リン酸エステル（例えば、亜リン酸トリフェニル）およびヒドロキシアルミン化合物（例えば、次式を有するもの）を含有する：

【0012】

【化6】

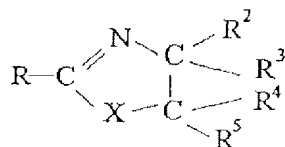


【0013】米国特許第5,334,329号(Vinciら、1994年8月2日)は、(A) 主要量の潤滑粘性のある油、(B) 分散剤有効量の少なくとも1種の無灰分散剤、および(C) 少量で有効量の次式により特徴づけられる少なくとも1種の解乳化剤の混合物を含有する潤滑組成物を記述している：

30

【0014】

【化7】



【0015】ここで、Rは、ヒドロカルビル基であり、R²、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素またはヒドロカルビル基であり、そしてXは、酸素またはNR'であり、ここで、R'は、水素またはヒドロカルビル基である。1実施態様では、分散剤(B)は、ホウ素含有組成物である。

【0016】米国特許第5,612,295号(Beilら、1997年3月18日)は、(a) 塩基性窒素を

50

含有する油溶性無灰分散剤を、(b) 少なくとも8個の炭素原子を有するアルコキシ化アルコールおよび

(c) ホウ酸塩化剤とともに、同時にまたは任意の順序で、約50℃～約150℃の範囲の温度まで加熱する工程；および得られた混合物中に水および/または固形物が存在するなら、得られた混合物中に存在するこれらの物質の両方またはいずれか一方を除去する工程を包含する方法により形成した多官能性添加剤組成物に関する。これらの添加剤は、一旦、調製して濾過すると、透明な混合物となり、これは、たとえ以下で記述の割合の範囲内で高レベルのホウ素を含有し得るが、高温（例えば、70℃）で長時間保存した後でも、濁りおよび固形物のない状態のままである傾向にある。

【0017】米国特許第5,698,498号(Lucianiら、1997年12月16日)は、主要量の潤滑粘性のある油および以下の(A)を含有する潤滑組成物に関する：(A) 少量の少なくとも1種のジチオカルバミン酸ヒドロキシアルキルまたは少なくとも1種のそれらのホウ酸塩であって、ここで、このジチオカルバミン酸エステルは、アルキルまたはアルケニルスクシンイミド以外のアミンから誘導される。他の局面では、この参考文献は、主要量の潤滑粘性のある油、ジチオカルバミン酸ヒドロキシアルキルまたはそれらのホウ酸塩、および(B) 少なくとも1種のイオウ化合物または(C) 少なくとも1種のリンまたはホウ素耐摩耗剤または極圧剤を含有する潤滑組成物に関する。これらの潤滑剤および流体は、改良された耐擦り減り保護を含めた改良された耐摩耗および極圧性を有する。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、エンジンの銅-鉛ベアリング腐食を改良するための、ホウ酸塩化分散剤、リン含有酸の金属塩、金属オーバーベース化組成物およびホウ酸エステルを含有する潤滑組成物を提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、調合物の銅-鉛ベアリング腐食を低減するための組成物に関し、該組成物は、主要量の潤滑粘性のある油および少量の以下を含む腐食低減添加剤を含有する：

40

(A) 油を含まない基準で、20～160の全塩基価を有するホウ酸塩化分散剤；

(B) リン含有酸の金属塩；および

(C) 少なくとも1種のカルボン酸塩、フェネートまたはスルホン酸塩を含有する金属オーバーベース化組成物であって、ここで、該金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムであり、ここで、改良点は、以下を包含する：

(D) ホウ酸エステルであって、ここで、該ホウ酸エステルおよび該ホウ酸塩化分散剤は、20～約800 (ppm) 質量のホウ素を与える。

【0020】好適な実施態様では、上記組成物において、上記分散剤が、少なくとも1個の脂肪族置換基を含む少なくとも1種のフェノールとホルムアルデヒドおよびアミノ化合物とのマンニッヒ反応生成物であり、該フェノール上の該置換基が、平均して、50個〜7000個の炭素原子を有する実質的に飽和なヒドロカルビル基であり、該アミノ化合物が、エチレンポリアミンであり、そして該分散剤が、油を含まない基準で、100以下の全塩基価を有する。

【0021】好適な実施態様では、上記組成物において、上記分散剤が、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤と（a）アンモニアまたは（b）アミンの少なくとも1種との反応生成物であり、該ヒドロカルビル基が、平均して、約40個〜約500個の炭素原子を含有し、該ヒドロカルビル基が、少なくとも約1500〜5000の数平均分子量を有するポリアルケンから誘導され、該コハク酸基の当量数：該ヒドロカルビル基の当量数が、少なくとも約1.3であり、該アミンが、モノアミンまたはポリアミンを包含し、そして該分散剤が、油を含まない基準で、少なくとも40の全塩基価を有する。

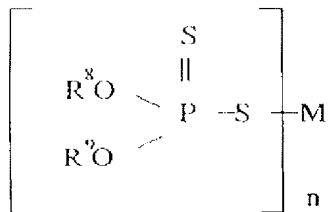
【0022】好適な実施態様では、上記組成物において、上記ヒドロカルビル基が、ポリブテン、ポリプロピレンまたはそれらの混合物を含有するポリオレフィンから誘導される。

【0023】好適な実施態様では、上記組成物において、上記アミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール、ジエチルアミノプロパノールまたはアミノプロパノールを包含する。

【0024】好適な実施態様では、上記組成物において、上記リン含有酸の上記金属塩が、次式である：

【0025】

【化8】



【0026】ここで、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、3個〜約30個の炭素原子を含有するアルキル基であり、そしてMは、金属であり、ここで、該金属Mは、第I族金属、第II族金属、アルミニウム、鉛、スズ、マンガン、コバルト、ニッケル、銅またはそれらの混合物を含み、そしてnは、Mの原子価に等しい整数である。

【0027】好適な実施態様では、上記組成物において、上記リン含有酸の上記金属塩が、五硫化リンとアルコール混合物とを反応させることにより調製され、該ア

ルコール混合物が、少なくとも10モルパーセントのイソプロピルアルコール、第二級ブチルアルコール、またはイソプロピルアルコールおよび第二級ブチルアルコールの混合物と、約3個〜約13個の炭素原子を含む少なくとも1種の第一級脂肪族アルコールとを含有する。

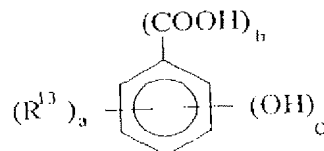
【0028】好適な実施態様では、上記組成物において、上記金属オーバーベース化組成物が、前記アルキル基が少なくとも15個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化アリールスルホン酸から誘導した金属オーバーベース化スルホン酸塩、少なくとも8個の脂肪族炭素原子を有する脂肪酸から誘導した金属オーバーベース化カルボン酸塩、または該アルキル基が少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化フェノールとホルムアルデヒドとの反応から誘導した金属オーバーベース化フェネートである。

【0029】好適な実施態様では、上記組成物において、上記フェネートが、アルキル基が少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化フェノールと硫化剤との反応から誘導されるか、または前記フェネートが、少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有するアルキル化フェノールと硫化剤およびホルムアルデヒドとの反応から誘導される。

【0030】好適な実施態様では、上記組成物において、上記金属オーバーベース化組成物が、次式のアルキル化サリチル酸から誘導した金属オーバーベース化サリチル酸塩である：

【0031】

【化9】

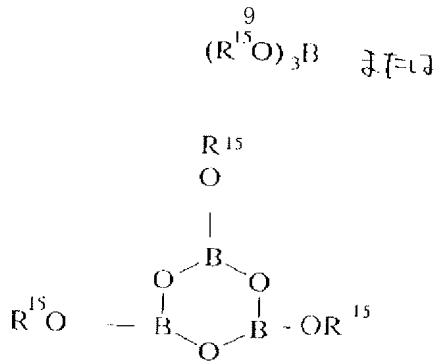


【0032】ここで、 R^{13} は、4個〜400個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素ベースの基であり、aは、1〜3の整数であり、bは、1または2であり、そしてcは、0、1または2であるが、但し、 R^{13} およびaは、該酸分子が、少なくとも、平均して、約12個の炭素原子を含有するようにされる。

【0033】好適な実施態様では、上記組成物において、上記ホウ酸エステルが、次式である：

【0034】

【化10】



【0035】ここで、 R^{15} は、水素、または2個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であるが、但し、少なくとも1個の R^{15} は、4個～約16個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である。

【0036】調合物の銅・鉛ベアリング腐食を低減するための組成物であって、主要量の潤滑粘性のある油および少量の以下を含む腐食低減添加剤を含有する組成物が開示されている：

(A) 油を含まない基準で、20～160の全塩基価を有するホウ酸塩化窒素含有分散剤；

(B) リン含有酸の金属塩；および

(C) 少なくとも1種のカルボン酸塩、フェネートまたはスルホン酸塩を含有する金属オーバーベース化組成物であって、ここで、この金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムであり、ここで、改良点は、以下を包含する：

(D) ホウ酸エステル。

【0037】このホウ酸エステルおよびホウ酸塩化分散剤は、この組成物中にて、20～約800 (ppm) 質量のホウ素を与える。

【0038】

【発明の実施の形態】潤滑粘性のある油

潤滑粘性のある多様な油には、天然潤滑油および合成潤滑油およびそれらの混合物が挙げられる。これらの潤滑剤には、火花点火および圧縮点火の内燃機関（これには、自動車エンジンおよびトラックエンジン、2サイクルエンジン、航空機のピストンエンジン、船舶および鉄道のディーゼルエンジンなどが挙げられる）のためのクランク室潤滑油が含まれる。これらはまた、ガスエンジン、定置出力エンジンおよびタービンなどで使用できる。また、自動変速機流体、トランスアクセル潤滑剤、ギア潤滑剤、金属加工潤滑剤、油圧作動流体および他の潤滑油およびグリース組成物も、本発明の組成物を配合することが有益であり得る。

【0039】天然油には、動物油および植物油（例えば、ヒマシ油、ラード油）、ならびに液状の石油オイル、ならびにパラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合したパラフィン・ナフテンタイプであって、かつ溶媒処理された鉱物性潤滑油または酸処理された鉱物性潤滑油が包含される。石炭またはけつ岩から誘導される潤

滑粘性のある油もまた、有用な基油である。合成の潤滑油には、炭化水素油およびハロ置換炭化水素油、例えば、重合されたオレフィンおよびインターポリマー化されたオレフィン [例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレン共重合体、塩素化ポリブテン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン) など、およびそれらの混合物]；アルキルベンゼン [例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼンなど]；ポリフェニル（例えば、ビフェニル、ターフェニル、アルキル化されたポリフェニルなど）；アルキル化されたジフェニルエーテルおよびアルキル化されたジフェニルスルフィドおよびその誘導体、それらのアナログおよびホモログなどが挙げられる。

【0040】アルキレンオキシド重合体およびインターポリマーおよびそれらの誘導体（この誘導体では、その末端水酸基は、エステル化、エーテル化などにより修飾されている）は、公知の別の種類の合成潤滑油を構成する。これらは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により調製される油、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキルエーテルおよびアリールエーテル（例えば、1,000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、500～1,000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、1,000～15,000の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテルなど）、またはそれらのモノーおよびポリカルボン酸エステル（例えば、テトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合した C_8 ～ C_{18} 脂肪酸エステルまたは C_{13} オキシ酸ジエステル）により例示される。

【0041】他の適切な種類の合成潤滑油には、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸など）と、種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールなど）とのエステルが包含される。これらエステルの特定の例には、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ n -ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、セバシン酸1モルとテトラエチレングリコール2モルおよび2-エチルヘキサン酸2モルとの反応により形成される複合エステルなどが包含される。

【0042】合成油として有用なエステルには、 C_5 ～

C₁₂ モノカルボン酸と、ポリオールおよびポリオールエーテル（例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなど）とから製造されるエステルも包含される。

【0043】ケイ素ベースの油（例えば、ポリアルキール、ポリアリーール、ポリアルコキシ、またはポリアリーールオキシシロキサン油およびシリケート油）は、他の有用な種類の合成潤滑剤を構成する（例えば、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ（2-エチルヘキシル）シリケート、テトラ（4-メチル-2-エチルヘキシル）シリケート、テトラ（p-tert-ブチルフェニル）シリケート、ヘキシル（4-メチル-2-ペンタキシ）ジシロキサン、ポリ（メチル）シロキサン、ポリ（メチルフェニル）シロキサンなど）。他の合成潤滑油には、リン含有酸の液状エステル（例えば、リン酸トリクレシル、リン酸トリオクチル、デカンホスホン酸のジエチルエステルなど）、重合したテトラヒドロフランなどが包含される。

【0044】上記明細書に開示されたタイプの未精製油、精製油および再精製油（およびこれらのいずれかの混合物）は、本発明の潤滑剤中で用いられ得る。未精製油とは、天然原料または合成原料から、さらに精製処理することなく、直接得られる油である。例えば、レトルト操作から直接得られるケツ岩油、蒸留から直接得られる石油オイル、またはエステル化工程から直接得られ、かつさらに処理せずに用いられるエステル油は、未精製油である。精製油は、1種以上の特性を改良するべく、1段以上の精製段階でさらに処理されたこと以外は、未精製油と類似している。このような精製技術の多くは、当業者には周知である。この技術には、例えば、溶媒抽出、酸または塩基抽出、濾過、パーコレーションなどがある。再精製油は、すでに使用された精製油に、精製油を得るのに用いた工程と類似の工程を適用することにより、得られる。このような再精製油もまた、再生された油または再生加工された油として公知であり、そして消費された添加剤および油の分解生成物の除去に関する技術により、しばしばさらに処理される。

【0045】これらの脂肪族置換基および脂環族置換基、ならびにアリール核は、一般に、「炭化水素ベース」として記述される。本明細書中で使用する「炭化水素ベースの」との用語の意味は、「炭化水素ベースの置換基」の以下の詳細な論述から明らかである。

【0046】本明細書中で使用する「炭化水素ベースの置換基」との用語は、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する置換基であって、本発明の文脈で主としてヒドロカルビルの性質を有する基を意味する。このような置換基には、以下が包含される：

(1) 炭化水素置換基、すなわち、脂肪族置換基（例えば、アルキルまたはアルケニル）、脂環族置換基（例え

ば、シクロアルキル、シクロアルケニル）、ならびに芳香族置換された芳香族置換基、脂肪族置換された芳香族置換基および脂環族置換された芳香族置換核など、および環が分子の他の部分を介して完結している環状置換基。

【0047】(2) 置換された炭化水素置換基、すなわち、非炭化水素基を含有する置換基であって、これは、本発明の文脈では、主として、置換基のヒドロカルビルの性質を変化させない。当業者は、適切な基（例えば、ヒドロキシ、ハロ（特に、クロロおよびフルオロ）、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシなどの基）を知っている。

【0048】(3) ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈内では、主として炭化水素の性質を有しながら、環または鎖の中に存在する炭素以外の原子を有するが、その他は炭素原子で構成されている基。適切なヘテロ原子は、当業者に明らかであり、例えば、イオウ、酸素、窒素が挙げられ、ビリジル、フラニル、チオフェニル、およびイミダゾリルのような置換基を形成する。

【0049】一般に、この炭化水素ベースの置換基では、各5個の炭素原子に対して、約3個以下の基またはヘテロ原子、好ましくは、1個以下の基またはヘテロ原子が存在する。好ましくは、各10個の炭素原子に対し、3個以下の基がある。

【0050】好ましくは、本発明の組成物中の炭化水素ベースの置換基は、アセチレン性不飽和を含有しない。エチレン性不飽和は、存在するとき、好ましくは、この置換基中の各10個の炭素-炭素結合に対して、1個以下のエチレン性結合（lineage）が存在するようにされる。この炭化水素ベースの置換基は、通常、本質的に炭化水素であり、さらに普通には、実質的に飽和の炭化水素である。本明細書および添付の特許請求の範囲で使用する「低級の」との用語は、7個までの炭素原子を含有する置換基など（例えば、低級アルコキシ、低級アルキル、低級アルケニル、低級脂肪族アルデヒド）を意味する。

(A) ホウ酸塩化窒素含有分散剤

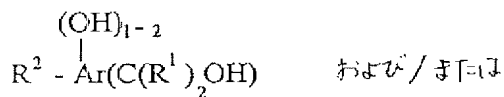
本発明で想定されるホウ酸塩化窒素含有分散剤は、油を含まない基準で、20~160の全塩基価（TBN）を有する。この分散剤中に含まれる任意の油は、TBNを決定するためには、省かれる。このTBNは、56, 100 mg KOH×滴定可能窒素の当量/試料1グラムとして定義される。好ましくは、この分散剤のTBNは、30~100であり、最も好ましくは、30~80である。

【0051】この窒素含有分散剤は、ホウ酸塩化されており、マンニッヒ反応生成物、スクシンイミド分散剤、またはオレフィン-カルボン酸/カルボキシレート分散剤を包含する。

マンニッヒ分散剤

マンニヒ分散剤は、フェノール、アルデヒドおよびアミンの反応生成物である。マンニヒ分散剤を調製するには、いくつかの方法がある。第一の方法は、フェノールおよびアルデヒドを縮合して中間体生成物を製造し、これを、次いで、アミンと縮合して、マンニヒ分散剤を形成することである。第二の方法は、アミンおよびアルデヒドを縮合して中間体生成物を製造し、これを、次いで、フェノールと縮合して、マンニヒ分散剤を形成することである。第三の方法は、3個の試薬の全て（フェノール、アルデヒドおよびアミン）を一度に添加し

(A1)



【0054】ここで、各 R^1 は、独立して、水素または低級炭化水素ベースの基である； Ar は、少なくとも1個の脂肪族炭化水素ベースの置換基を有する芳香族部分であり、 R^2 は、少なくとも6個の炭素原子を有する；そして x は、1～約10の整数である。

【0055】中間体（A1）は、それ自体、2種の試薬の反応により調製される。

【0056】第一の試薬は、ヒドロキシ芳香族化合物である。この用語には、フェノール（これは、好ましい）；炭素-、酸素-、イオウ-および窒素-架橋フェノールなど、ならびに共有結合により直接連結したフェノール（例えば、4, 4'-ビス（ヒドロキシ）ビフェニル）；縮合環炭化水素から誘導したヒドロキシ化合物（例えば、ナフトールなど）；およびジヒドロキシ化合物（例えば、カテコール、レゾルシノールおよびヒドロキノン）が含まれる。1種以上のヒドロキシ芳香族化合物の混合物は、第一の試薬として使用できる。

【0057】本発明の中間体（A1）を製造するのに使用するヒドロキシ芳香族化合物は、少なくとも1個、好ましくは、2個以下の脂肪族または脂環族置換基で置換されており、 R^2 は、平均して、少なくとも約30個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子から約7000個までの炭素原子を有する。典型的には、このような置換基は、オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテンなど）の重合から誘導できる。ホモポリマー（これは、単一のオレフィンモノマーから製造される）およびインターポリマー（これは、2種以上のオレフィンモノマーから製造される）の両方は、これらの置換基の原料として供することができ、本明細書および添付の特許請求の範囲で使用する「重合体」との用語に含まれる。エチレン、プロピレン、1-ブテンおよびイソブテンの重合体

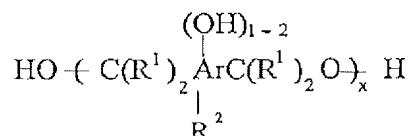
*て、マンニヒ分散剤を形成することである。本発明では、第一の方法によりマンニヒ分散剤を形成するのが好ましい。

【0052】このマンニヒ分散剤は、（A1）次式の少なくとも1種の中間体と、（A2）アミノ窒素に直接結合した水素を有する1個以上のアミノ基を含有する少なくとも1種のアミノ化合物とを反応させることにより、調製される：

【0053】

【化11】

式 I



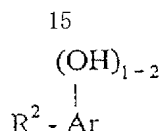
から誘導した置換基、特に、平均して、少なくとも約30個、好ましくは、少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を含有するものが好ましい。一般に、これらの置換基は、平均して、約700個まで、典型的には、約400個までの炭素原子を含有する。しかしながら、ある場合には、より高い分子量の置換基（例えば、約50, 000～100, 000の分子量を有するもの）が望ましい。このような置換基は、この組成物に、粘度指数改良特性を与えることができるからである。このような高い分子量は、Mark-Houwink式を用いて、インヘレント粘度または固有粘度から計算でき、粘度平均分子量（ M_v ）と呼ばれる。約420～10, 000の範囲の数平均分子量（ M_n ）は、好都合には、蒸気圧浸透法（VPO）により測定される。（この方法は、本明細書中で述べた約420～10, 000の M_n 範囲に対して、使用される）。

【0058】この脂肪族または脂環族置換基 R^2 のフェノールまたは他のヒドロキシ芳香族化合物への導入は、通常、適切な触媒（例えば、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛など）の存在下にて、約50℃～200℃の温度で、炭化水素（またはそれらのハロゲン化誘導体など）およびフェノールを混合することにより、行われる。例えば、米国特許第3, 368, 972号（この内容は、このことに関する開示について、本明細書中で参考として援用されている）を参照せよ。この置換基はまた、当該技術分野で公知の他のアルキル化法により、導入できる。

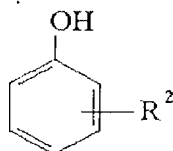
【0059】中間体（A1）を製造するのに使用するフェノールは、以下の一般式を有する：

【0060】

【化12】



【0061】第一の試薬としては、以下の一般式の一置換フェノールが特に好ましい：



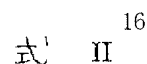
【0063】ここで、 R^2 は、約420～約10,000のMn (VPO)を有する脂肪族または脂環族炭化水素ベースの置換基である。典型的には、 R^2 は、約30個～約400個の炭素を有するアルキル基またはアルケニル基である。

【0064】中間体(A1)を製造するのに使用する第二の試薬は、炭化水素ベースのアルデヒド、好ましくは、低級脂肪族アルデヒドである。適切なアルデヒドには、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヒドロキシブチルアルデヒドおよびヘプタナール、ならびに反応条件下にてアルデヒドとして反応するアルデヒド前駆体(例えば、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、パラアルデヒドホルマリンおよびメタール(metal))が挙げられる。ホルムアルデヒドおよびその重合体(例えば、パラホルムアルデヒド、トリオキサン)は、好ましい。アルデヒドの混合物は、第二の試薬として使用できる。

【0065】本発明の中間体(A1)を製造する際には、このヒドロキシ芳香族化合物は、アルカリ試薬の存在下にて、約125℃まで、好ましくは、約50℃～125℃の温度で、このアルデヒドと反応される。

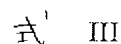
【0066】このアルカリ試薬には、典型的には、強力な無機塩基(例えば、アルカリ金属塩基(例えば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム))がある。このアルカリ塩基としては、他の無機塩基および有機塩基(例えば、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、酢酸ナトリウム、ピリジン)が使用でき、また、炭化水素ベースのアミン(例えば、メチルアミン、アニリンおよびアルキレンポリアミンなど)も、使用できる。1種以上のアルカリ塩基の混合物は、使用できる。

【0067】第一工程で使用する種々の試薬の相対的な割合は、重要ではない；一般に、ヒドロキシ芳香族化合物1当量あたり、約1～4当量のアルデヒドおよび約0.05～10.0当量のアルカリ試薬を使用するのが、適切である。(本明細書中で使用する「当量」との用語は、ヒドロキシ芳香族化合物に適用するとき、その分子量を、1分子あたりの芳香環に直接結合した芳香族水酸基の数で割った値に等しい重量を意味する。アルデ



* 【0062】

* 【化13】



ヒドまたはそれらの前駆体に適用する場合、「当量」とは、1モルの単量体状アルデヒドを生成するのに必要な重量である。アルカリ試薬の当量は、溶媒1リットルに溶解した場合に、規定液を与える試薬の重量である。1当量のアルカリ試薬は、例えば、塩酸または硫酸の1.0規定液を中和する(すなわち、pH 7.0にする)。

【0068】一般に、中間体(A1)の形成は、実質的に不活性な有機液状希釈剤(これは、揮発性または不揮発性であり得る)の存在下で行うのが、好都合である。全ての反応物を溶解するかまたは溶解しない実質的に不活性な有機液状希釈剤は、反応条件下にて、これらの試薬と実質的に反応しない物質である。適切な希釈剤には、炭化水素(例えば、ナフサ、繊維スピリッツ、鉱油(これは好ましい)、合成油(上述するもの)、ベンゼン、トルエンおよびキシレン)；アルコール(例えば、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールおよび2-エチルヘキサノール)；エーテル(例えば、エチレンまたはジエチレングリコールモノ-またはジエチルエーテル)など、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

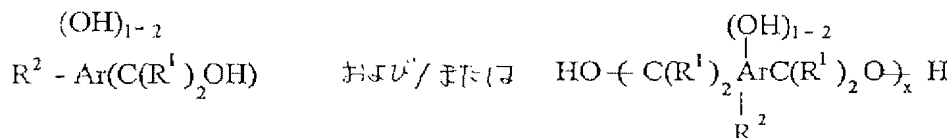
【0069】今ここで記述したように形成した中間体(A1)を含有する反応混合物は、通常、実質的に中和される。これは、任意の工程であり、常に使用されるわけではない。中和は、任意の適切な酸性物質(典型的には、鉱酸または有機酸またはアルデヒド)を用いて行うことができる。酸性気体(例えば、二酸化炭素、硫化水素および二酸化イオウ)もまた、使用できる。好ましくは、中和は、カルボン酸、特に、低級炭化水素ベースのカルボン酸(例えば、ギ酸、酢酸または酪酸)を用いて達成される。中和を達成するには、1種以上の酸性物質の混合物が使用できる。中和の温度は、約150℃まで、好ましくは、約50℃～150℃である。実質的な中和とは、この反応混合物が、約4.5と8.0の間の範囲のpHにされることを意味する。好ましくは、この反応混合物は、最小で約6のpHから最大で約7.5のpHまでにされる。

【0070】中間体(A1)は、通常、以下の一般式を有するヒドロキシ芳香族化合物のヒドロシアルキル誘

導体およびそれらのエーテル縮合生成物の混合物である：

(A1)

式' IV



【0072】ここで、 R^1 、 R^2 、 Ar および x は、この上で定義したとおりである。

※物の混合物である：

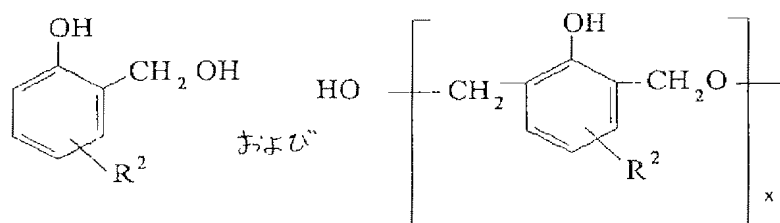
10 【0074】

【0073】典型的には、中間体 (A1) を一置換フェノールから製造する場合、それは、以下の一般式の化合※

【化15】

(A1)

式' V



【0075】ここで、 R^2 は、約30個～約700個の炭素原子を有する実質的に飽和の脂肪族ヒドロカルビル基である。

★パラ置換フェノールから製造した以下の一般式を有するものがある：

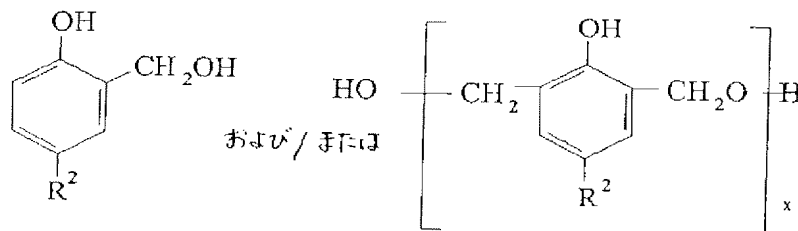
【0077】

【0076】特に好ましい種類の中間体 (A1) には、★

【化16】

(A1)

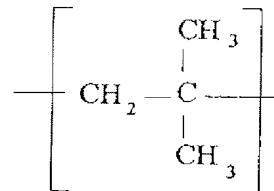
式' VI



【0078】ここで、 R^2 は、約30個～約400個の炭素を有するアルキル基またはアルケニル基であり、そして x は、1～約10の整数である。これらの好ましい中間体中の R^2 の代表的なものには、ポリブテンから製造したものがある。これらのポリブテンは、通常、ルイス酸触媒（例えば、三塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素）の存在下にて、35～75重量%のブテン含量および30～60重量%のイソブテン含量を有する C_4 精製流の重合により得られる。これらは、以下の立体配置のイソブチレン繰り返し単位を、主として（全繰り返し単位の80%より多く）含有する：

【0079】

【化17】

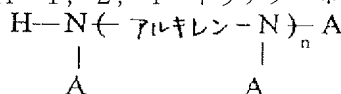


【0080】他の好ましい中間体では、 R^2 は、適切な数の炭素原子を含有するポリプロピレン重合体またはエチレン/プロピレンインターポリマーから誘導される。

【0081】中間体 (A1) は、アミノ窒素に直接結合した水素を有する1個以上のアミノ基を含有する少なくとも1種のアミノ化合物 (A2) と反応される。適切なアミノ化合物には、第一級アミノ基だけ、第二級アミノ基だけ、または第一級アミノ基および第二級アミノ基の両方を含有するもの、ならびにこれらのアミノ基の1個以外の全てが第三級であり得るポリアミンがある。適切

なアミノ化合物には、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンおよび炭素環式アミン、ならびにポリアミン（例えば、アルキレンアミン、アリーレンアミン、環状ポリアミンおよびこのようなポリアミンのヒドロキシ置換誘導体）が挙げられる。2種以上のアミノ化合物の混合物は、このアミノ化合物として使用できる。

【0082】これらのタイプの特定のアミンには、メチルアミン、N-メチルエチルアミン、N-メチルオクチルアミン、N-シクロヘキシルアニリン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ジ（p-メチルフェニル）アミン、オルト-、メタ-およびパラ-アミノフェノール、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、o-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-n-ブチル-p-フェニレンジアミン、モルホリン、N, N'-ジ-n-ブチル-p-フェニレンジアミン、ピペラジン、テトラヒドロピラジン、インドール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1-H-1, 2, 4-トリアゾール*



【0085】ここで、nは、1〜約10の整数であり、Aは、炭化水素ベースの置換基または水素原子、好ましくは、低級アルキル基または水素原子であり、そしてこのアルキレン基は、好ましくは、7個までの炭素原子を有する低級アルキレン基である。このようなポリアミンの混合物は、同様に、有用である。ある場合には、同じアミノ窒素上の2個のA基は、ある時には、窒素原子を介して、また、他の時には、炭素-炭素結合を介して一緒に結合し得、このアミノ窒素、2個のA基および必要に応じて、酸素または窒素を含有する五員環または六員環を形成し得る。

【0086】このアルキレンポリアミンには、主に、ポリメチレンアミン、エチレンアミン、ブチレンアミン、プロピレンアミン、トリメチレンアミン、ペンチレンアミン、ヘキシレンアミン、ヘプチレンアミン、オクチレンアミンなどが挙げられ、また、このようなアミンの環状ホモログおよびより高級なホモログ（例えば、ピペラジンおよびアミノアルキル置換ピペラジン）もまた、含まれる。これらは、具体的には、以下により例示される：エチレンジアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、デカメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ジ（ヘプタメチレン）トリアミン、トリプロピレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリメチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（トリメチレン）トリアミン、1-（2-アミノプロピル）ピペラジン、1, 4-ビス（2-アミノエチル）ピペラジンおよび2-メチル-1-（2-アミノブチル）ピペラジンなどがある。2種以上の上述のアルキレンアミンの縮合により得られるような高級なホモログは、同様

*ル、ビス-（p-アミノフェニル）メタン、メタンジアミン（menthane diamine）、シクロヘキサミン、ピロリジン、3-アミノ-5, 6-ジフェニル-1, 2, 4-トリアジン、キノンジイミン、1, 3-インダンジイミン、2-オクタデシルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、オキサゾリジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-3-アミノプロピルモルホリン、フェノチアジン、2-ヘプチルオキサゾリン、2-ヘプチル-3-（2-アミノプロピル）イミダゾリン、4-メチルイミダゾリン、1, 3-ビス（2-アミノエチル）イミダゾリン、2-ヘプタデシル-4-（2-ヒドロキシエチル）イミダゾリンおよびピリミジンがある。

【0083】好ましい群のアミノ化合物は、ポリアミン、特に、大部分は次式に相当するアルキレンポリアミンからなる：

【0084】

【化18】

式 VII

に、有用である。2個のA基が結合して環を形成するアミンの例には、N-アミノエチルモルホリン、N-3-アミノプロピルピロリデンおよびアミノエチルピペラジンなどが挙げられる。

【0087】エチレンポリアミンは、特に有用である。これらは、「Diamines and Higher Amines」の表題で、「Encyclopedia of Chemical Technology」（第2版、Kirk and Othmer、第7巻、27〜39ページ、Interscience Publishers、New York（1965年））にある程度詳細に記述されている。このような化合物は、最も好都合には、塩化アルキレンとアンモニアとの反応により調製される。この反応の結果、環状縮合生成物（例えば、ピペラジン）を含めたアルキレンポリアミンのある程度複雑な混合物が生成する。これらの混合物は、本発明の方法で用途が見出されている。他方、また、純粋なアルキレンポリアミンの使用により、極めて満足のいく生成物を得ることができる。経済性だけでなく、そこから誘導される生成物の有効性の理由から、特に有用なアルキレンポリアミンには、塩化エチレンおよびアンモニアの反応により調製したエチレンアミンの混合物であって、1分子あたり約3個〜7個のアミノ基を含有するものがある。

【0088】ヒドロキシアリル置換アルキレンポリアミン（すなわち、窒素原子上に1個以上のヒドロキシアリル置換基を有するアルキレンポリアミン）も同様に、本明細書中での使用が考慮される。このヒドロキシアリル置換アルキレンポリアミンには、好ましくは、

そのアルキル基が低級アルキル基（すなわち、8個未満の炭素原子を有するアルキル）であるものがある。このようなアミンの例には、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N, N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、モノ-2-ヒドロキシプロピル置換ジエチレントリアミン、1, 4-ビス（2-ヒドロキシプロピル）ピペラジン、ジヒドロキシプロピル置換テトラエチレンペンタミン、N-（3-ヒドロキシプロピル）テトラメチレンジアミンなどが挙げられる。

【0089】上で例示のアルキレンポリアミンまたはヒドロキシアルキル置換アルキレンポリアミンのアミノ基または水酸基を介した縮合により得られる高級なホモログは、同様に、有用である。アミノ基を介した縮合により、アンモニアの除去を伴って、高級なアミンが得られ、また水酸基を介した縮合により、水の除去を伴って、エーテル結合を含有する生成物が得られることが理解され得る。

【0090】他の好ましい種類のアミノ化合物には、約6個～約30個の炭素原子および少なくとも1個の第一級または第二級アミノ基を含有する芳香族アミンがある。好ましくは、これらの芳香族アミンは、1個～2個のアミノ基、1個～2個の水酸基、炭素および水素だけを含有する。例には、アリールアミン（例えば、異性体アミノフェノール、アニリン、N-低級アルキルアニリン）、複素環アミン（例えば、異性体アミノピリジン、異性体ナフチルアミン、フェノチアジン）、およびそれらのC₁₋₃₀ ヒドロカルビル置換アナログ（例えば、N-フェニル- α -ナフチルアミン）が挙げられる。芳香族ジアミン（例えば、フェニレンジアミンおよびナフチレンジアミン）もまた、使用され得る。

【0091】他の適切なアミノ化合物には、尿素、チオ尿素（低級アルキル置換およびモノヒドロキシ低級アルキル置換尿素およびチオ尿素を含めて）、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、グアニジン、アミジン、アミド、チオアミド、シアナミド、アミノ酸などが挙げられる。このような化合物を例示する特定の例には、以下がある：ヒドラジン、フェニルヒドラジン、N, N'-ジフェニルヒドラジン、オクタデシルヒドラジン、ベンゾイルヒドラジン、尿素、チオ尿素、N-ブチル尿素、ステアリルアミド、オレイルアミド、グアニジン、1-フェニルグアニジン、ベンズアミジン、オクタデカアミジン、N, N'-ジメチルステアラミジン、シアナミド、ジシアンジアミド、グアニル尿素、アミノグアニジン、イミノジ酢酸、イミノジプロピオニトリルなど。

【0092】中間体（A1）は、典型的には、約25℃と約225℃の間の温度、通常、約55℃～180℃の温度で、アミノ化合物（A2）と反応される。この工程での反応物の割合は重要ではないが、一般に、中間体（A1）1当量あたり、約1～6当量のアミノ化合物

（A2）が使用される。（このアミノ化合物の当量重量は、その分子量を、1分子あたりに存在する窒素原子に結合した水素の数で割った値であり、そして中間体（A1）の当量重量は、その分子量を、このアルデヒドから誘導した存在する—C（R¹）₂O—単位の数で割った値である。（A1）の当量数は、好都合には、（A1）のモル数を、それを製造するのに使用したアルデヒドのモル数で割ることにより、計算される）。実質的に不活性な液状溶媒／希釈剤（例えば、上記のもの）の存在下にて、（A1）および（A2）を反応させることは、しばしば、好都合である。

【0093】中間体（A1）とアミノ化合物（A2）との間の反応の経過は、蒸留、共沸蒸留などにより除去した水の量を測定することにより、決定され得る。水の発生が終わると、この反応は完結したと見なされ得、存在する任意の固形物は、通常的手段（例えば、濾過、遠心分離など）により除去でき、所望生成物が得られる。通常、この生成物をこの反応混合物から単離したりそれを精製する必要はないが、ある場合には、取扱いを容易にするなどのために、この生成物の溶液／分散液を（例えば、蒸留により）濃縮または希釈するのが望ましい。

【0094】

【実施例】本発明の方法を以下の実施例により説明する。他に指示がなければ、全ての部は重量基準であり、そして全ての分子量は、V. P. O. により測定する。

【0095】（実施例A-1）約885の分子量を有するポリイソブチルフェノール1560部（1.5当量）、鉱油1179部およびn-ブチルアルコール99部の混合物を、窒素下にて、攪拌しながら、80℃まで加熱し、そして50%水酸化ナトリウム水溶液12部（0.15当量）を添加する。この混合物を10分間攪拌し、そしてパラホルムアルデヒド99部（3当量）を添加する。この混合物を80℃～88℃で1.75時間攪拌し、次いで、酢酸9部（0.15当量）で中和する。

【0096】そのように得た中間体の溶液に、88℃で、攪拌しながら、1分子あたり約3個～7個の窒素原子および約34.5重量%の窒素を含有する市販のポリエチレンポリアミン混合物172部を添加する。この混合物を、約2時間にわたって、150℃まで加熱し、そして150℃～160℃で3時間攪拌し、揮発性物質は、蒸留により除去する。これらの揮発性物質の残りを、次いで、160℃/30torrでストリップし、その残渣を、市販の濾過助剤を用いて150℃で濾過し、1.95%の窒素を含有する鉱油中の60%溶液の形状で、濾液として、所望生成物を得る。

【0097】（実施例A-2）実施例A-1のポリイソブチルフェノール4576部（4.4当量）の鉱油3226部溶液を、窒素下にて、攪拌しながら、55℃まで加熱し、そして50%水酸化ナトリウム水溶液18部

(0. 22当量)を添加する。この混合物を10分間攪拌し、次いで、パラホルムアルデヒド320部(9. 68当量)を添加する。この混合物を70℃~80℃で13時間加熱し、次いで、60℃まで冷却し、そこに、酢酸20部(0. 33当量)を添加する。次いで、窒素を吹き込んで揮発性物質を除去しつつ、この混合物を110℃で6時間加熱する。窒素の吹き込みを130℃でさらに6時間継続し、その後、この溶液を、濾過助剤を用いて、120℃で濾過する。

【0098】上記中間体(すなわち、アルキルフェノール/ホルムアルデヒド縮合物)溶液に、65℃で、実施例A-1のポリエチレンポリアミン184部を添加する。この混合物を110℃~135℃で4時間にわたって加熱し、次いで、150℃~160℃で5時間、窒素を吹き込んで、揮発性物質を除去する。鉱油104部を添加し、そしてこの混合物を、濾過助剤を用いて150℃で濾過して、1. 80%の窒素を含有する60%鉱油溶液として、所望生成物を得る。

【0099】(実施例A-3)実施例A-2に記述の中間体溶液366部(0. 2当量)に、60℃で、攪拌しながら、N-(3-アミノプロピル)モルホリン43. 4部(0. 3当量)を添加する。この混合物を、窒素を吹き込みつつ、110℃~130℃で5時間加熱する。次いで、170℃/16 torrで揮発性物質をストリップし、そして濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、1. 41%の窒素を含有する所望生成物(62. 6%鉱油溶液として)である。

【0100】(実施例A-4)実施例A-3の手順に従って、実施例2の中間体溶液366部(0. 2当量)およびジエタノールアミン31. 5部(0. 3当量)から、反応生成物を調製する。それは、0. 70%の窒素を含有する62. 9%鉱油溶液として得られる。

【0101】(実施例A-5)実施例A-2のポリイソブチルフェノール2600部(2. 5当量)、繊維スピリッツ750部および50%水酸化ナトリウム水溶液20部(0. 25当量)の混合物を、窒素下にて、攪拌しながら、55℃まで加熱し、そしてパラホルムアルデヒド206部(6. 25当量)を添加する。攪拌しながら、50℃~55℃での加熱を21時間継続し、その後、この溶液に窒素を吹き込み、そして揮発性物質を除去しつつ、85℃まで加熱する。85℃~90℃で、0. 5時間にわたって、酢酸22部(0. 37当量)を添加し、続いて、鉱油693部を添加する。

【0102】上記のように調製したアルキルフェノール/ホルムアルデヒド中間体の溶液315部(0. 231当量)に、窒素下にて、65℃で、実施例A-1のポリエチレンポリアミン混合物26. 5部を添加する。この混合物を65℃~90℃で約1時間加熱し、次いで、窒素を吹き込みつつ、120℃~130℃まで加熱し、最後に、引き続いて窒素を吹き込みつつ、3. 5時間、1

45℃~155℃まで加熱する。鉱油57部を添加し、この溶液を、濾過助剤を用いて120℃で濾過する。この濾液は、2. 11%の窒素を含有する所望生成物(69. 3%鉱油溶液)である。

【0103】(実施例A-6)実施例A-5のアルキルフェノール/ホルムアルデヒド中間体溶液340部

(0. 25当量)の鉱油128部溶液を45℃まで加熱し、そして攪拌しながら、トリス(メチロール)メチルアミン30部(0. 25当量)を添加する。この混合物を、0. 5時間にわたって、90℃まで加熱し、次いで、攪拌しながら、90℃~130℃で3時間、窒素を吹き込む。最後に、それを、窒素を吹き込みつつ、5時間、150℃~160℃まで加熱し、125℃まで冷却し、そして濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、0. 19%の窒素を含有する所望生成物(60%鉱油溶液として)である。

【0104】(実施例A-7)実施例A-2のポリイソブチルフェノール1560部(1. 5当量)および50%水酸化ナトリウム水溶液12部(0. 15当量)の混合物に、68℃で、攪拌しながら、パラホルムアルデヒド99部(3当量)を添加する。この添加期間は、15分間である。次いで、この混合物を88℃まで加熱し、そしてイソブチルアルコールおよび第一級アミルアルコールの混合物100部を添加する。85℃~88℃で、加熱を2時間継続し、次いで、氷酢酸16部を添加し、この混合物を15分間攪拌し、そして150℃で真空ストリップする。その残渣に、鉱油535部を添加し、この油溶液を濾過して、所望の中間体を得る。

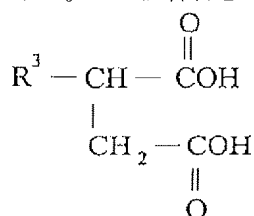
【0105】上記のように調製した中間体溶液220部(0. 15当量)に、ヒドラジン水和物7. 5部(0. 15当量)を添加する。この混合物を80℃~105℃まで加熱し、そしてこの温度で4時間攪拌する。次いで、酢酸0. 9部を添加し、そして攪拌を95℃~125℃でさらに6時間継続する。追加のヒドラジン水和物7. 5部部分を添加し、そして加熱および攪拌を8時間継続し、その後、真空下にて、124℃で、この生成物から揮発性物質をストリップし、そして鉱油115部を添加する。濾過すると、所望生成物(50%鉱油溶液として)が得られる。それは、1. 19%の窒素を含有する。

【0106】(実施例A-8)実施例A-2のポリイソブチルフェノール6240部(6当量)および鉱油2814部の混合物を60℃まで加熱し、攪拌しながら、50%水酸化ナトリウム水溶液40部(0. 5当量)を添加する。この混合物を60℃で0. 5時間攪拌し、そして75℃~77℃で1時間にわたって、91%ホルムアルデヒド水溶液435部(13. 2当量)を添加する。この温度での攪拌を10時間継続し、その後、この混合物を酢酸30部で中和し、そして揮発性物質をストリップする。その残渣を濾過助剤を用いて濾過する。

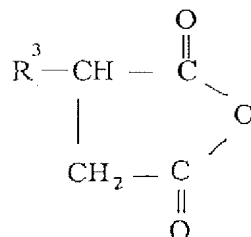
【0107】得られた中間体溶液 629 部 (0.4 当量) およびジシアンジアミド 34 部 (0.4 当量) の混合物を、窒素下にて、攪拌しながら、210℃まで加熱し、そして 210℃～215℃で 4 時間維持する。次いで、それを、濾過助剤で濾過すると、この濾液は、1.04% の窒素を含有する所望生成物 (71% 鉱油溶液として) である。

【0108】(実施例 A-9) 実施例 A-2 のポリイソブチルフェノール 1792 部 (1.6 当量) およびキシレン 1350 部の混合物を 60℃まで加熱し、攪拌しながら、50% 水酸化ナトリウム水溶液 12.8 部 (0.16 当量) を添加する。この混合物を 60℃～65℃で 10 分間攪拌し、次いで、パラホルムアルデヒド 108 部 (3.28 当量) を添加する。加熱を、65℃～75℃で 5 時間継続し、その後、酢酸 14.3 部 (0.24 当量) を添加する。この酸性化混合物を 75℃～125℃で 1/2 時間加熱し、次いで、真空下にて、ストリップする。得られた中間体溶液を、濾過助剤で濾過する。

【0109】65℃で維持した上記中間体溶液 2734 部 (1.4 当量) に、実施例 A-1 のポリエチレンポリ 20 アミン 160.7 部を添加する。この混合物を 65℃～*



および



【0112】上式では、 R^3 は、40 個～500 個の炭素原子、好ましくは、50 個～300 個の炭素原子を有するヒドロカルビルベースの置換基である。I 型ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤は、1 モルのオレフィン重合体またはそれらの塩素化アナログと 1 モルの不飽和カルボン酸またはそれらの誘導体 (例えば、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸) とを反応させることにより、調製される。典型的には、このコハク酸アシル化剤は、マレイン酸、その異性体、無水物およびクロロおよびブロモ誘導体から誘導される。

【0113】II 型ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤 (以下、II 型コハク酸アシル化剤) は、1 モルより多い不飽和カルボン酸またはその誘導体が 1 モルのオレフィン重合体またはそれらの塩素化アナログと反応されるように、ポリコハク酸エステル化ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤として特徴づけられる。

【0114】III 型ヒドロカルビルコハク酸アシル化剤 (以下、III 型コハク酸アシル化剤) は、モノコハク酸エステル化またはジコハク酸エステル化ヒドロカルビル置換アシル化剤として特徴づけられ、ここで、このヒドロカルビル基は、エチレン/ α -オレフィンベースの重合体である。

* 110℃で 1.5 時間加熱し、そして 110℃～140℃で 1.5 時間加熱し、その後、140℃での加熱を、窒素を吹き込みつつ 11 時間継続し、この間、蒸留により、キシレン-水共沸混合物を集める。その残留液を、濾過助剤を用いて 100℃で濾過すると、この濾液は、1.79% の窒素を含有する所望生成物 (60% キシレン溶液として) である。

【0110】(スクシンイミド分散剤) スクシンイミド分散剤は、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤である出発物質を有する。本発明では、3 種の異なるスクシンイミド分散剤が想定される。これらのスクシンイミド分散剤は、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤およびアミンの反応生成物である。形成されるスクシンイミド分散剤は、使用するヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤の種類に依存する。3 種類のヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤は、I 型、II 型および III 型として想定される。I 型コハク酸アシル化剤は、次式を有する：

【0111】

【化 19】

【0115】これらのオレフィン重合体が誘導される最終的には R^3 となるオレフィンモノマーは、上記マンニッヒ分散剤の調製での置換基 R^2 と実質的に同じである。顕著な相違は、 R^2 が、30 個～7000 個の炭素原子を有し、そして、 R^3 は、40 個～500 個の炭素原子、好ましくは、50 個～約 300 個の炭素原子を有することにある。その場合には、この開示を繰り返す必要はない。

【0116】上で述べたように、I 型コハク酸アシル化剤中に存在する炭化水素ベースの置換基 R^3 は、オレフィン重合体またはそれらの塩素化アナログから誘導される。このオレフィン重合体が誘導されるオレフィンモノマーは、1 個以上のエチレン性不飽和基の存在により特徴づけられる重合可能なオレフィンおよびモノマーである。これらは、モノオレフィン性モノマー (例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブテンおよびオクテン-1) またはポリオレフィン性モノマー (通常、ジオレフィン性モノマー (例えば、ブタジエン-1,3 およびイソプレン)) であり得る。通常、これらのモノマーは、末端オレフィン (すなわち、 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 基が存在することにより特徴づけられるオレフィン) である。

【0117】しかしながら、ある種の内部オレフィン（これらは、時には、中間オレフィン（*medial olefins*）と呼ばれている）もまた、モノマーとして働き得る。これらのオレフィンモノマーが用いられるとき、それらは、通常、末端オレフィンと組み合わせて使用され、インターポリマーであるオレフィン重合体を生成する。しかし、このヒドロカルビルベースの置換基はまた、芳香族基（特に、フェニル基および低級アルキル置換および／または低級アルコキシ置換フェニル基（例えば、パラ（第三級ブチル）フェニル基））および脂環族基（例えば、重合可能な環状オレフィンまたは脂環族置換した重合可能な環状オレフィンから得られる）を含有し得る。これらのオレフィン重合体は、通常、このような基を含有しない。それにもかかわらず、1, 3-ジエンおよびスチレンの両方（例えば、ブタジエン-1, 3およびスチレンまたはパラ（第三級ブチル）スチレン）のインターポリマーから誘導したオレフィン重合体は、この一般規則の例外である。

【0118】一般に、これらのオレフィン重合体は、約2個～約16個の炭素原子を有する末端ヒドロカルビルオレフィンのホモポリマーまたはインターポリマーである。さらに典型的なクラスのオレフィン重合体は、2個～6個の炭素原子、特に、2個～4個の炭素原子を有する末端オレフィンのホモポリマーおよびインターポリマーからなる群から選択される。

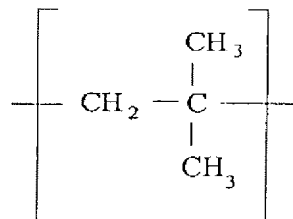
【0119】本発明に使用されるアシル化剤において、これらの炭化水素ベース置換基由来のオレフィン重合体を調製するために使用され得る末端オレフィンモノマーおよび中間オレフィンモノマーの特定の例には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ペンテン-2、プロピレンテトラマー、ジイソブチレン、イソブチレントリマー、ブタジエン-1, 2、ブタジエン-1, 3、ペンタジエン-1, 2、ペンタジエン-1, 3、イソブレン、ヘキサジエン-1, 5、2-クロロブタジエン-1, 3、2-メチルヘプテン-1、3-シクロヘキシルブテン-1, 3、3-ジメチルペンテン-1、スチレンジビニルベンゼン、酢酸ビニル、アリルアルコール、1-メチル酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸エチル、エチルビニルエーテル、およびメチルビニルケトンがある。これらのうち、純粋なヒドロカルビルモノマーは、さらに典型的であり、末端オレフィンモノマーは、特に典型的である。

【0120】しばしば、これらのオレフィン重合体は、ポリ（イソブテン）類である。これらのポリイソブテンポリマーは、ルイス酸触媒（例えば、塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素）の存在下にて、 C_4 精製流（これは、約35重量%～約75重量%のブテン含量、および約30重量%～約60重量%のイソブテン含量を

有する）の重合により得られ得る。これらポリ（イソブテン）類は、主として（すなわち、全繰返し単位の80重量%より多い量で）、次式の立体配置のイソブテン繰返し単位を含有する：

【0121】

【化20】



【0122】II型ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤は、 R^4 により表わされ、約40個から、しばしば、約50個から、約500個まで、時には、約300個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、アルキル基またはアルケニル基である。米国特許第4, 234, 435号の内容は、ポリコハク酸エステル化ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤およびそれから調製した分散剤の調製手順の開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0123】このようなII型コハク酸アシル化剤は、上で引用した特許に示すように、無水マレイン酸、マレイン酸またはフマル酸と上記オレフィン重合体との反応により製造され得る。一般に、この反応は、単に、これらの2種の反応物を、約150℃～約200℃の温度で加熱することを含む。これらの重合体オレフィンの混合物だけでなく、これらの不飽和モノーおよびポリカルボン酸の混合物もまた、使用され得る。

【0124】他の実施態様では、II型コハク酸アシル化剤は、置換基およびコハク酸基からなり、ここで、この置換基は、少なくとも約1200のMn値および少なくとも約1.5のMw/Mn比により特徴づけられるポリアルケンから誘導され、ここで、該アシル化剤は、その構造内に、各当量重量の置換基に対して、平均して、少なくとも約1.3個のコハク酸基が存在することにより、特徴づけられる。

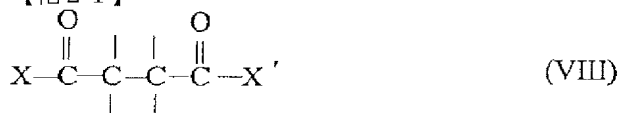
【0125】このII型コハク酸アシル化剤は、その構造内に、2個の基または部分が存在することにより、特徴づけることができる。第一の基または部分は、以下、便宜上、「置換基」 R^4 と呼び、ポリアルケンから誘導される。この置換基が誘導されるポリアルケンは、少なくとも1200、さらに一般的には、約1500～約5000のMn（数平均分子量）値、および少なくとも約1.5、さらに一般的には、約1.5～約6のMw/Mn値により、特徴づけられる。略語Mwは、重量平均分子量を表わす。このポリブテンの数平均分子量および重量平均分子量は、蒸気圧浸透法（VPO）、膜浸透法およびゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GP

C) の周知方法により、測定され得る。これらの方法は、当業者に周知であり、本明細書中で記述する必要はない。

【0126】第二の基または部分は、本明細書中では、「コハク酸基」と呼ばれる。このコハク酸基は、以下の構造により特徴づけられる基である：

【0127】

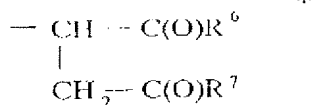
【化21】



【0128】ここで、XおよびX' は、同一または異なるが、但し、少なくとも1個のXおよびX' は、I I型置換コハク酸アシル化剤が、カルボン酸アシル化剤として機能し得るような基である。すなわち、XおよびX' の少なくとも1個は、この置換アシル化剤が、通常のカルボン酸アシル化剤とアミドまたはアミン塩を形成し得るか、そうでなければ、通常のカルボン酸アシル化剤として機能し得るような基でなければならない。エステル交換反応およびアミド交換反応は、本発明の目的上、通常のアシル化反応と考えられる。

【0129】それゆえ、Xおよび/またはX' は、通常、-OH、-O-ヒドロカルビル、-O-M+であり、ここで、M+は、1当量の金属、アンモニウムカチオンまたはアミンカチオン、-NH₂、-Cl、-Brを表わし、またXおよびX' は、一緒になって、無水物を形成するような-O-であり得る。上の基のいずれかではないXまたはX' 基を特に同定することは、その存在によって残りの基がアシル化反応に関与するのが妨げられない限り、重要ではない。しかしながら、好ましくは、XおよびX' は、それぞれ、このコハク酸基の両方のカルボキシル官能性（すなわち、-C(O)Xおよび-C(O)X' の両方）がアシル化反応に関与し得るような基である。

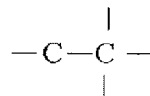
【0130】式V I I Iの基における以下の不完全な原子価の1個は、この置換基中の炭素原子と共に炭素-炭素結合を形成する：



【0138】ここで、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立して、-OH、-Cl、-O-低級アルキルからなる群から選択され、そしてこれらが一緒になったとき、R⁶およびR⁷は-O-である。後者の場合には、このコハク酸基は、無水コハク酸基である。特定のI I型コハク酸アシル化剤中の全てのコハク酸基は、同一である必要は

* 【0131】

【化22】



【0132】他のこのような不完全な原子価は、同一または異なる置換基との類似の結合によって満たされ得るものの、このような原子価の1個を除いて全ては、通常、水素（すなわち、-H）により、満たされる。

【0133】I I型カルボン酸アシル化剤は、置換基R⁴の各当量重量に対して、その構造内に、1. 3個のコハク酸基（すなわち、式V I I Iに対応する基）が存在することにより、特徴づけられる。本発明の目的上、置換基R⁴の当量重量数は、この置換コハク酸アシル化剤中に存在する置換基の全重量を、置換基が誘導されるポリアルケンのMn値で割ることにより得られる商に相当する数値であると考えられる。それゆえ、I I型置換コハク酸アシル化剤が、置換基の全重量40, 000、およびその置換基が誘導されるポリアルケンのMn値2000により特徴づけられるなら、I I型置換コハク酸アシル化剤は、置換基の全当量重量20（40, 000/2000=20）により特徴づけられる。従って、特定のI I型コハク酸アシル化剤はまた、本発明の新規コハク酸アシル化剤の必要条件の1つを満たすために、その構造内に少なくとも26個のコハク酸基が存在することにより、特徴づけられなければならない。

【0134】I I型コハク酸アシル化剤の他の必要条件は、置換基R⁴が、少なくとも約1. 5のMw/Mn値により特徴づけられるポリアルケンから誘導されねばならないことである。

【0135】上で述べたMn値およびMw値を有するポリアルケンは、当該分野で公知であり、従来の手順に従って調製され得る。例えば、これらポリアルケン（特に、ポリブテン）のいくつかは、市販されている。

【0136】好ましい1実施態様では、このコハク酸基は、通常、次式に相当する：

【0137】

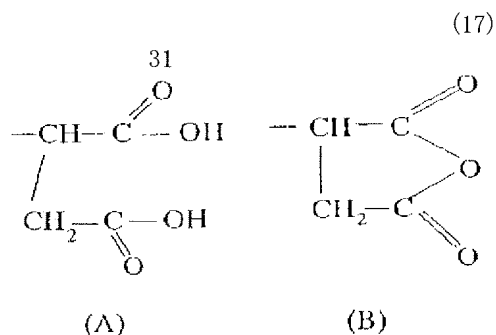
【化23】

(IX)

ないが、それらは、同一であり得る。好ましくは、このコハク酸基は、次式および(X(A))と(X(B))との混合物に相当する：

【0139】

【化24】



(X)

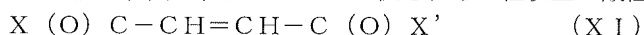
【0140】コハク酸基が同一または異なる I I 型置換コハク酸アシル化剤を提供することは、当業者の範囲内であり、従来手順により行なうことができる。この従来手順には、例えば、置換コハク酸アシル化剤自体を処理すること（例えば、この無水物を、遊離の酸に加水分解すること、またはこの遊離の酸を、塩化チオニルで酸塩化物に転化すること）、および／または適切なマレイン酸反応物あるいはフマル酸反応物を選択することがある。

【0141】先に述べたように、置換基の各当量重量に対するコハク酸基の最小数は 1.3 である。その最大数は、一般に、6 を越えない。好ましくは、この最小数は、置換基の各当量重量に対して、1.4 個のコハク酸基、通常、1.4 個～約 6 個のコハク酸基である。この最小数に基づく範囲は、置換基 1 当量重量あたり、少なくとも 1.5 個から約 3.5 個のコハク酸基であり、さらに一般的には、約 1.5 個～約 2.5 個のコハク酸基である。

【0142】前述のことから、I I 型コハク酸アシル化剤は、記号 R^4 (R^5) により表わすことができ、ここで、 R^4 は、1 当量重量の置換基を表わし、 R^5 は、上記式 (V I I I)、式 (I X) または式 (X) に相当する 1 個のコハク酸基を表わし、そして y は、1.3 に等しいかまたはそれより大きい数である。本発明のより好ましい実施態様は、例えば、本明細書中の他のいずれかで述べるように、 R^4 および R^5 を、それぞれ、さらに好ましい置換基またはコハク酸基を表わすようにさせ、そして y の値を上述のように変化させることにより、同様に表わすことができる。

【0143】その好ましい点が置換基の各当量重量に対するコハク酸基の数および種類に依存する好ましい置換コハク酸基に加えて、なおさらに別の好ましい点は、この置換基が誘導されるポリアルケンの種類および特性に基づいている。

【0144】例えば、 M_n の値に関して、約 800 の最小値および約 5000 の最大値は好ましく、約 1300 または 1500～約 5000 の M_n 値の範囲もまた好ましい。さらに好ましい M_n 値は、約 1500～約 2800 の範囲にある。最も好ましい M_n 値の範囲は、約 15 *



ここで、X および X' は、この上で定義されている。好ましくは、このマレイン酸反応物およびフマル酸反応物

* 00～約 2400 である。ポリブテンでは、 M_n に対する特に好ましい最小値は、約 1700 であり、そして特に好ましい M_n 値の範囲は、約 1700～約 2400 である。

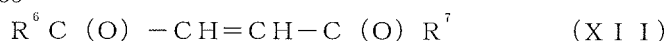
【0145】 M_w/M_n 比の値に関してもまた、いくつかの好ましい値が存在する。約 1.8 の最小 M_w/M_n 値が好ましく、約 1.8 から約 5.0 までの範囲の値もまた、好ましい。 M_w/M_n のなおさらに好ましい最小値は、約 2.0 であり、約 2.0～約 4.5 の範囲の値もまた、好ましい範囲である。 M_w/M_n の特に好ましい最小値は、約 2.5 であり、約 2.5～約 4.0 の範囲の値もまた、特に好ましい。

【0146】置換基が誘導されるポリアルケンについてさらに議論を進める前に、第二のコハク酸アシル化剤のこれらの好ましい特性が、独自のものおよび他に依存したものの両方として、理解されるべく意図されていることが、指摘されるべきである。これらは、例えば、置換基 1 当量あたり 1.4 または 1.5 というコハク酸基の好ましい最小値は、 M_n または M_w/M_n のさらに好ましい値と結び付いていないという意味で、独立していると意図される。それらは、例えば、1.4～1.5 のコハク酸基の好ましい最小値が M_n および／または M_w/M_n のより好ましい値と組み合わせられる場合、この好ましい組合せは、事実上、この成分のなおさらにより好ましい実施態様を示すという意味で、依存していると意図される。それゆえ、種々のパラメーターは、述べてられている特定のパラメーターに関して、孤立していると意図されるが、さらに好ましい点を確認するために、他のパラメーターと組み合わせられ得る。この同じ概念は、好ましい値、範囲、比、反応物などの記述に関して、逆の意図が明らかに呈示されていないかまたは明らかでない場合、本明細書全体に適用するように意図されている。

【0147】これらの置換基が誘導されるポリアルケンは、上記 R^2 で開示される重合可能オレフィンモノマーのホモポリマーおよびインターポリマーである。

【0148】I I 型コハク酸アシル化剤を調製する際に、1 種以上の上記ポリアルケンは、以下の一般式のマレイン酸反応物またはフマル酸反応物からなる群から選択される 1 種以上の酸性反応物と反応する：

は、次式に相当する 1 種以上の化合物である：



ここで、 R^6 および R^7 は、本明細書中で先に定義したものと同一である。通常、このマレイン酸反応物またはフマル酸反応物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、またはこれらの2種以上の混合物である。マレイン酸反応物は、通常、フマル酸反応物より好ましい。なぜなら前者はより容易に入手可能でありかつ、一般に、より容易にポリアルケン（またはそれらの誘導体）と反応して、第二置換コハク酸アシル化剤が調製されるからである。特に好ましい反応物は、マレイン酸、無水マレイン酸およびそれらの混合物である。利用可能性および反応の容易さのために、通常、無水マレイン酸が使用される。

【0149】III型コハク酸アシル化剤は、1モルのエチレン- α -オレフィン共重合体またはそれらの塩素化アナログと1モルの不飽和カルボン酸またはそれらの誘導体（例えば、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸）とを反応させることにより、調製される。米国特許第5,382,698号の内容は、エチレン- α -オレフィン共重合体の調製手順の開示について、本明細書中で参考として明確に援用されている。

【0150】本発明のI型、II型またはIII型アシル化剤を生成するためには、いくつかの公知手順のいずれかに従って、1種以上のポリアルケンおよび1種以上のマレイン酸反応物またはフマル酸反応物が反応され得る。

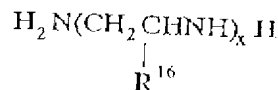
【0151】このスクシンイミド分散剤またはエステル分散剤を調製する際には、このヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤は、(a) アンモニアまたは (b) アミンと反応される。

【0152】この置換無水コハク酸は、通常、エチレンアミンまたは縮合アミンと直接反応されるものの、いくつか状況では、ジアミンとの反応前に、まず、この無水物を酸に転化するのが望ましくあり得る。他の状況では、いくつかの他の手段により、この置換コハク酸を調製し、このような他の手段により調製した酸を、この方法で使用するの望ましい。いずれにしても、この酸または無水物のいずれかが、本発明の方法で使用される。

【0153】「エチレンアミン」との用語は、一般的な意味では、大部分が、以下の構造に一致する種類のポリアミンを表わすように、使用される：

【0154】

【化25】



【0155】ここで、 x は、整数であり、そして R^{16} は、独立して、低分子量アルキル基または水素である。それゆえ、それには、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが挙げられる。このような化合物は、「Ethylene Amines」の表題で、「Encyclopedia of Chemical Technology」(Kirk and Othmer、5巻、898~905ページ、Interscience Publishers、New York (1950))にある程度詳細に論述され、また、(A2)として、マンニッヒ分散剤に入る。このような化合物は、最も好都合には、二塩化エチレンとアンモニアとの反応により、調製される。この手順の結果、環状縮合生成物（例えば、ピペラジン）を含めたエチレンアミンのある程度複雑な混合物が生成し、これらの混合物は、本発明の方法で用途が見出されている。他方、また、純粋なエチレンアミンの使用により、極めて良好な生成物が得られ得る。経済性および分散剤としての有効性の理由から、特に有用なエチレンアミンには、塩化エチレンおよびアンモニアの反応により調製されるエチレンアミンの混合物があり、これは、テトラエチレンペンタミンの組成に相当する組成を有する。これは、「Polyamine H」の商品名で市販されている。

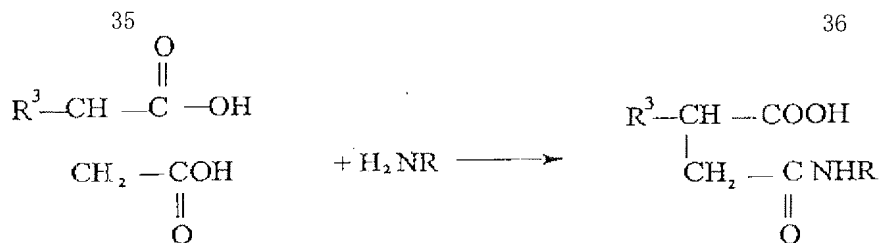
【0156】分散性に関して満足な生成物を生成するためには、この方法において、1当量の置換無水コハク酸あたり、少なくとも半分の化学当量のエチレンアミンを使用しなければならず、そして一般に、これらの反応物を当量で使用するの望ましいことが注目される。（置換無水コハク酸1当量あたり）2.0化学当量までの量は、うまく使用されているが、この量より多い量を使用しても、有利であるとは思われない。このエチレンアミン反応物の化学「当量」は、窒素含量に基づいており、すなわち、1分子あたり4個の窒素を有するものは、1モルあたり4当量を有する。

【0157】それに続く反応では、このアミンは、 RNH_2 であり、 RNH_2 は、エチレンアミンであることが理解される。

【0158】この方法の反応には、水の分離が関与しており、その反応条件は、この水が、形成されるにつれて除去されるようにされる。おそらく、塩形成に続いて起こる第一の主要な反応には、半アミド (half amide) の形成がある：

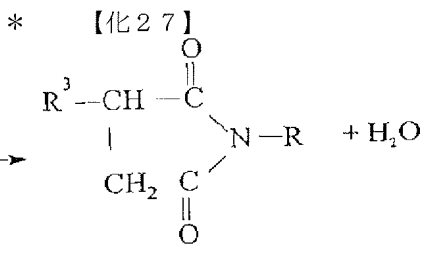
【0159】

【化26】



【0160】 続いて、この酸およびアミド官能基の反応により、このスクシンイミドが形成される。

* 【0161】



【0162】 この第一の反応は、（置換無水コハク酸を使用するとき）、混合すると自然に起こると思われるが、第二の反応には、加熱が必要である。約80℃～約200℃の範囲内の温度が良好であり、この範囲内では、約100℃～約160℃の反応温度を使用するのが好ましい。この工程を行う有用な方法は、この反応混合物にいくつかのトルエンを添加し、そして共沸蒸留により、この水を除去することがある。前に示したように、また、ある程度の塩の形成がある。

【0163】 I型コハク酸アシル化剤を使用してコハク酸分散剤が調製できる方法の特定の実施例は、以下のとおりである。

（実施例A-10） 200℃での塩素化ポリイソブチレンと無水マレイン酸との反応により、ポリイソブテニル無水コハク酸を調製した。そのポリイソブテニル基は、850の平均分子量を有しており、得られたアルケニル無水コハク酸は、113の酸価（これは、500の当量重量に相当する）を有していることが分かった。このポリイソブテニル無水コハク酸500グラム（1当量）およびトルエン160グラムの混合物に、室温で、ジエチレントリアミン35グラム（1当量）を添加した。この添加は、全体で15分間にわたって少しずつ行い、初期の発熱反応により、この温度は、50℃まで上昇した。次いで、この混合物を加熱し、そしてこの混合物から、水-トルエン共沸混合物を蒸留した。それ以上の水が蒸留されなくなると、この混合物を減圧下にて150℃まで加熱して、このトルエンを除去した。その残渣を鉱油350グラムで希釈すると、この溶液は、1.6%の窒素含量を有していることが分かった。

（実施例A-11） このアミン反応物として、エチレンジアミン31グラム（1当量）を使用して、実施例A-10の手順を繰り返した。得られた生成物の窒素含量は、1.4%であった。

（実施例A-12） トリエチレントラミンの組成に相当する組成を有するエチレンジアミン混合物55.5グラ

ム（1.5当量）を使用して、実施例A-10の手順を繰り返した。得られた生成物は、1.9%の窒素含量を有していた。

（実施例A-13） このアミン反応物として、トリエチレントラミン55.0グラム（1.5当量）を使用して、実施例A-10の手順を繰り返した。得られた生成物は、2.2%の窒素含量を有していた。

（実施例A-14） トルエン140グラムおよびポリイソブテニル無水コハク酸（これは、109の酸価を有し、実施例A-10の無水マレイン酸および塩素化ポリイソブチレンから調製した）400グラム（0.78当量）の混合物に、室温で、エチレンジアミン混合物（これは、テトラエチレンペンタミンの組成に相当する平均組成を有し、そして「Polyamine H」の商品名で、Union Carbideから入手可能である）63.6グラム（1.55当量）を添加した。この混合物を加熱して、水-トルエン共沸混合物を蒸留し、次いで、減圧下にて150℃まで加熱して、残留トルエンを除去した。残留ポリアミドは、4.7%の窒素含量を有していた。

（実施例A-15） このアミン反応物として、エチレンジアミン46グラム（1.5当量）を使用して、実施例A-10の手順を繰り返した。得られた生成物は、1.5%の窒素含量を有していた。

（実施例A-16） 塩素化ポリイソブチレン（これは、1,050の平均分子量および4.3%の塩素含量を有する）および無水マレイン酸の反応により、105の酸価および540の当量を有するポリイソブテニル無水コハク酸を調製した。このポリイソブテニル無水コハク酸300重量部および鉱油160重量部の混合物に、65～95℃で、当量（25重量部）のPolyamine H（実施例A-14で同定した）を添加した。次いで、この混合物を150℃まで加熱して、この反応で形成される全ての水を蒸留した。最後の痕跡量の水を確実に除去するために、この温度で、この混合物に、窒素を

バブリングした。その残渣を鉱油 7.9 重量部により希釈し、そしてこの油溶液は、1.6%の窒素含量を有していることが分かった。

(実施例 A-17) 実施例 A-16 のポリイソブテニル無水コハク酸 2, 112 グラム (3.9 当量)、ジエチレントリアミン 136 グラム (3.9 当量) および鉱油 1, 060 グラムの混合物を、140~150℃で 1 時間加熱した。水の除去を促進するために、この温度で、さらに 4 時間にわたって、この混合物に、窒素をバブ

リングした。その残渣を鉱油 420 グラムで希釈すると、この油溶液は、1.3%の窒素含量を有していることが分

かった。
(実施例 A-18) 鉱油 500 グラム中の実施例 A-16 のポリイソブテニル無水コハク酸 1, 000 グラム (1.87 当量) の溶液に、85~95℃で、テトラエチレンペンタミン 70 グラム (1.87 当量) を添加した。次いで、この混合物を 150~165℃で 4 時間加熱し、水の除去を促進するために、窒素を吹き込んだ。その残渣を鉱油 200 グラムで希釈すると、この油溶液

は、1.4%の窒素含量を有していることが分かった。
【0164】II 型コハク酸アシル化剤を使用するコハク酸分散剤の調製の特定の実施例は、以下のとおりである。

(実施例 A-19) ポリイソブテン ($M_n=1845$; $M_w=5325$) 510 部 (0.28 モル) および無水マレイン酸 59 部 (0.59 モル) の混合物を、110℃まで加熱する。この混合物を、7 時間で、190℃まで加熱し、その間、その表面下にて、気体状塩素 43 部 (0.6 モル) を添加する。190℃~192℃で、3.5 時間にわたって、追加の塩素 11 部 (0.16 モル) を添加する。この反応混合物を、窒素を吹き込みつつ、10 時間にわたって、190℃~193℃で加熱することにより、ストリップする。その残渣は、ASTM 手順 D-94 により決定した 87 のケン化当量値を有する所望のポリイソブテン置換 II 型コハク酸アシル化剤である。

【0165】1 分子あたり約 3 個~約 10 個の窒素原子を有するエチレンポリアミンの市販混合物 10.2 部 (0.25 当量) を、138℃で、鉱油 113 部および上で調製した置換コハク酸アシル化剤 161 部 (0.25 当量) に添加することにより、混合物を調製する。この反応混合物を 2 時間で 150℃まで加熱し、そして窒素を吹き込むことにより、ストリップする。この反応混合物を濾過して、所望生成物の油溶液として、濾液を得る。

(実施例 A-20) ポリイソブテン ($M_n=2020$; $M_w=6049$) 1000 部 (0.495 モル) および無水マレイン酸 115 部 (1.17 モル) の混合物を、110℃まで加熱する。この混合物を、6 時間で、184℃まで加熱し、その間、その表面下にて、気体状塩素

85 部 (1.2 モル) を添加する。184℃~189℃で、4 時間にわたって、追加の塩素 59 部 (0.83 モル) を添加する。この反応混合物を、窒素を吹き込みつつ、26 時間にわたって、186℃~190℃で加熱することにより、ストリップする。その残渣は、ASTM 手順 D-94 により決定した 87 のケン化当量値を有する所望のポリイソブテン置換 II 型コハク酸アシル化剤である。

【0166】1 分子あたり約 3 個~10 個の窒素原子を有するエチレンポリアミンの市販混合物 57 部 (1.38 当量) を、140℃~145℃で、鉱油 1067 部および上で調製したコハク酸アシル化剤 893 部 (1.38 当量) に添加することにより、混合物を調製する。この反応混合物を 3 時間で 155℃まで加熱し、そして窒素を吹き込むことにより、ストリップする。この反応混合物を濾過して、所望生成物の油溶液として、濾液を得る。

(実施例 A-21) 反応器に、ポリイソブテン ($M_n=2000$, $M_w=7000$) 1000 部 (0.5 モル) を添加する。これらの内容物を 135℃まで加熱し、そして無水マレイン酸 106 部 (1.08 モル) を添加する。この温度を 165℃まで上げ、そして 6 時間にわたって、気体状塩素 90 部 (1.27 モル) を添加する。この塩素の添加中、この温度を 190℃まで上げる。

【0167】上記生成物 1000 部に希釈油 1050 部を添加し、これらの内容物を 110℃まで加熱し、この時点で、ポリアミン 69.4 部 (1.83 当量) を添加する。このポリアミンの添加中、この温度を 132℃まで上げる。窒素を吹き込みつつ、この温度を 150℃まで上げる。油 145 部を添加し、これらの内容物を濾過して、53%の油、1.1%の窒素および 21 の全塩基価を含有する生成物を得る。

【0168】「縮合ポリアミン」またはその同義語である「ポリアミン縮合物」との用語は、3 個のヒドロキシ基を有する多価アルコールまたは 2 個以上のヒドロキシ基を有するアミノアルコールと少なくとも 2 個の第一級窒素原子を有するアルキレンポリアミンとの反応により調製したポリアミンであり、ここで、このアルキレン基は、2 個~約 10 個の炭素原子を含有し、ここで、この反応は、高温で、酸触媒の存在下にて、行われる。

【0169】この縮合ポリアミンを調製する方法は、当該技術分野で周知であり、ここでさらに詳細に説明する必要はない。例えば、米国特許第 5,368,615 号 (その内容は、この縮合ポリアミンの調製の開示について、本明細書中で参考として援用されている) を参照のこと。

【0170】このコハク酸アシル化剤はまた、ヒドロキシアミン (アミノアルコール) と反応できる。

【0171】使用に適切であると考えられるアミノアルコールは、1 個以上のアミン基および 1 個以上のヒドロ

10

20

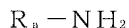
30

40

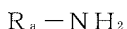
50

キシ基を有する。適切なアミノアルコールの例には、N-（ヒドロキシ低級アルキル）アミンおよびポリアミン、例えば、2-ヒドロキシエチルアミン、3-ヒドロキシブチルアミン、ジ-（2-ヒドロキシエチル）アミン、トリ（2-ヒドロキシエチル）アミン、ジ-（2-ヒドロキシプロピル）アミン、N, N, N'-トリ（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、N, N'-ジ-（3-ヒドロキシプロピル）ピペラジン、N-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、N-（2-ヒドロキシエチル）-2-モルホリノン、N-（2-ヒドロキシエチル）-3-メチル-2-モルホリノン、N-（2-ヒドロキシプロピル-6-メチル）-2-モルホリノン、N-（2-ヒドロキシエチル-5-カルボエトキシ）-2-ピペリドン、N-（2-ヒドロキシプロピル）-5-カルボエトキシ-2-ピペリドン、N-（2-ヒドロキシエチル）-5-（N-ブチルカルバミル-2-ピペリドン）、N-（2-ヒドロキシエチル）ピペリジン、N-（4-ヒドロキシブチル）ピペリジン、N, N'-ジ-（2-ヒドロキシエチル）グリシン、およびそれらの脂肪族アルコール（特に、低級アルカノール）とのエーテル、N, N'-ジ（3-ヒドロキシプロピル）グリシンなどがある。他のモノ-およびポリ-N-ヒドロキシアルキル置換アルキレンポリアミンもまた考慮され、ここで、このアルキレンポリアミンは、上記のとおりであり、特に、そのアルキレン基中に2個〜3個の炭素原子を含有し、そのアルキレンポリアミンが7個までのアミノ基を含むもの、例えば、約2モルのプロピレンオキシドおよび1モルのジエチレントリ

【0172】さらに他のアミノアルコールには、以下の一般式により、米国特許第3, 576, 743号で記述されているヒドロキシ置換第一級アミンがある：



ここで、 R_a は、少なくとも1個のアルコール性ヒドロキシル基を含有する一価有機基であり、この特許によれば、 R_a 中の全炭素原子数は、約20を越えない。全体で約10個までの炭素原子を含有するヒドロキシ置換脂肪族第一級アミンは、特に有用である。このポリヒドロキシ置換アルカノール第一級アミンであって、10個までの炭素原子および6個までのヒドロキシル基を含む1個のアルキル置換基を有するアミノ基（すなわち、第一級アミノ基）が1個だけ存在するものは、特に好ましい。これらのアルカノール第一級アミンは、以下に対応する：



ここで、 R_a は、モノ-またはポリヒドロキシ置換アルキル基である。これらの水酸基の少なくとも1個は、第一級アルコール性水酸基であるのが望ましい。トリスメ

チロールアミノメタンは、唯一の最も好ましいヒドロキシ置換第一級アミンである。このヒドロキシ置換第一級アミンの特定の例には、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、p-（β-ヒドロキシエチル）アニリン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、N-（β-ヒドロキシプロピル）-N'-（β-アミノエチル）ピペラジン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（これはまた、トリスメチロールアミノメタンとして知られている）、2-アミノ-1-ブチノール、エタノールアミン、β-（β-ヒドロキシエトキシ）エチルアミン、グルカミン、グルコサミン、4-アミノ-3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブテン（これはまた、イソブレンオキシドとアンモニアとを反応させることにより、当該技術分野で公知の手順に従って調製できる）、N-（3-アミノプロピル）-4-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、2-アミノ-6-メチル-6-ヘパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、N-（β-ヒドロキシエチル）-1, 3-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、N-（β-ヒドロキシエトキシエチル）エチレンジアミンなどが挙げられる。（a）および/または（b）として有用であると考えられるヒドロキシ置換第一級アミンをさらに記述するために、米国特許第3, 576, 743号の内容は、このようなアミンの開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0173】実施例A-10〜A-18では、そのポリイソブチル無水コハク酸は、1000の分子量を有するポリイソブテンを塩素と反応させて塩素化ポリイソブテンを生成することにより、調製される。この塩素化ポリイソブテンは、無水マレイン酸と反応されて、炭化水素置換無水コハク酸および副生成物である塩化水素を形成する。この手順での関心は、この炭化水素置換無水コハク酸中に残留塩素が存在すること、およびアルコールまたはアミンとさらに反応させると、残留塩素も含有する最終生成物が得られることである。この残留塩素は、特定の調合物または特定の用途において、有害な影響を引き起こし得る。

【0174】さらに、環境上の関心のために、現在では、塩素レベルをなくすかまたは低下させることが望まれてきている。潤滑剤および燃料添加剤に含まれている塩素を除く1つの可能な解決法は、単に、その製造方法において、塩素を使用しないことである。他の可能な解決法は、このような組成物を処理して、存在する塩素を除去する手順を開発することである。種々の塩素含有有機化合物を処理して、その中の塩素レベルを低減する1手順は、公報第655, 242号として公開されているヨーロッパ特許出願に記述されている。ここで記述され

10

20

30

40

50

ている、有機塩素化合物の塩素含量を低減する手順は、この有機塩素化合物にヨウ素源を導入する工程、およびこの有機塩素化合物にヨウ素または臭素を実質的に含入させることなく、この塩素含量を低減するのに十分な時間、得られた混合物の成分を接触させる工程を包含する。この手順は、有機塩素化合物の塩素含量を低減するのには成功したが、いくつかの場合には、潤滑剤および燃料で使用される添加剤組成物の塩素量をさらに低減することが望ましい。

【0175】ポリアルケニル置換ジカルボン酸をベースにした添加剤組成物の塩素量を低減する1技術は、塩素の非存在下で、このような炭化水素置換ジカルボン酸を調製することであり、そして手順は、「熱的な」方法によりこのような化合物を調製するために記述されており、この方法では、ポリオレフィンおよび不飽和ジカルボン酸は、必要に応じて、触媒の存在下にて、共に加熱される。しかしながら、この手順を用いると、このポリアルケニル置換コハク酸アシル化剤に、過剰のコハク酸基を含入させることがさらに困難であり、そしてこのようなアシル化剤から調製した分散剤は、十分な粘度指数改良特性を示さない。

【0176】（実施例A-22）実施例A-16に従って、ポリイソブテニル（分子量1000）無水コハク酸を調製する。この無水物を得た後、その1000部をヨウ素4部で処理して、塩素含量を0.1%まで低下させる。この低塩素化無水物を希釈油667部で希釈し、この油希釈無水物1000部を市販のポリアミン混合物103部と反応させる。40%の油含量、45%の全塩基価および2.0%の窒素を有する低塩素化スクシンイミド分散剤を得る。

【0177】（実施例A-23）実施例A-16のポリイソブテニル（分子量1000）無水コハク酸（1000部）および油806部、および油698部と市販のポリアミン混合物112部との混合物を共に混合する。内容物を110~121℃まで加熱して、中和を行う。次いで、内容物を150℃まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持する。内容物を濾過して、40%の油、45%の全塩基価および2.0%の窒素を有する生成物を得る。

【0178】（実施例A-24）実施例A-19と基本的に同じ手順に従って、ポリイソブテン1000グラムを、全体で106グラムの無水マレイン酸および全体で90グラムの塩素と反応させる。無水物を得た後、その1000部をヨウ素4部で処理して、塩素含量を0.1%まで低下させる。この低塩素化無水物1000グラムに、希釈油207グラムを添加する。内容物を110℃まで加熱し、そして内容物を127℃まで発熱させつつ、2時間にわたって、市販のポリアミン混合物39グラムを添加する。内容物を152℃まで加熱し、そして窒素を吹き込みつつ1時間保持して、反応水を除去す

る。追加の油23グラムを添加し、内容物を濾過して、50%の油、1.05%の窒素、250 ppmのハロゲンおよび18%の全塩基価を有する生成物を得る。

オレフィン-カルボン酸/カルボキシレート分散剤

この分散剤は、通常、酸性触媒の存在下にて、少なくとも1種のオレフィン性化合物1当量あたり、1.5モルより多い、好ましくは、約1.6~約3モルの少なくとも1種のカルボン酸反応物と反応させる工程を包含する方法により、調製される。ここで、そして、以下でこれらをさらに詳細に規定する。

【0179】全ての反応物は、同時に存在し得る。生成物の収率および純度の改良は、時には、カルボン酸反応物を長期間（通常、約10時間まで、より多くの場合、1時間から約6時間まで、頻繁には、約2~4時間）にわたって少しずつ添加するとき、達成されることが分かった。しかしながら、一般に、最初に、全ての反応物を存在させることが好ましい。水は、反応中に除去される。

【0180】必要に応じて、この分散剤のための方法を、溶媒の存在下にて、行い得る。周知の溶媒には、芳香族溶媒および脂肪族溶媒、油などが挙げられる。溶媒を使用するとき、反応物の混合様式は、いずれの影響も与えないように思われる。

【0181】この分散剤の方法を、必要に応じて、酸性触媒の存在下にて行う。酸触媒、例えば、有機スルホン酸（例えば、パラトルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸）、ヘテロポリ酸、重金属（例えば、Mo、W、Sn、V、Zrなど）とリン酸との複合体酸（例えば、ホスホモリブデン酸）、および鉍酸（例えば、 H_2SO_4 およびリン酸）は、有用である。使用する触媒の量は、一般に、少量であり、オレフィン性反応物のモル数を基準にして、約0.01モル%~約10モル%の範囲、より多くの場合、約0.1モル%~約2モル%の範囲である。

【0182】このタイプの分散剤を調製する方法は当該分野で周知であり、ここでさらに詳細に説明する必要はない。例えば、米国特許第5,739,356号（その内容は、この分散剤の調製のその開示について、本明細書中で参考として援用されている）を参照せよ。

【0183】ホウ酸塩化分散剤は、0.1重量%から約5重量%まで、好ましくは、0.5重量%から約4重量%まで、最も好ましくは、0.7重量%から約3重量%までのホウ素を含有する。ホウ酸塩化分散剤は、1種以上の上記分散剤と、1種以上のホウ素化合物とを反応させることにより、調製される。このホウ素含有化合物には、酸化ホウ素、酸化ホウ素水和物、三酸化ホウ素、三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化ホウ素、ホウ素含有酸（例えば、ボロン酸、ホウ酸、テトラホウ酸およびメタホウ酸）、水素化ホウ素、ホウ素アミド、およびホウ素含有酸の種々のエステルが挙げられる。好ましく

は、ホウ素化合物は、ホウ酸である。

【0184】以下の実施例は、ホウ酸塩化分散剤の調製に関する。

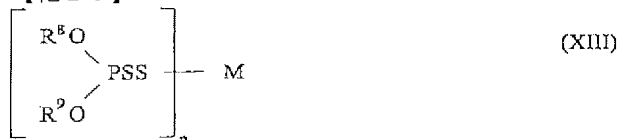
【0185】(実施例A-25) ホウ酸372グラム(6原子割合のホウ素)、および実施例A-22のアシル化窒素含有分散剤14,960グラム(塩基価基準で12当量)の混合物を150℃で3時間加熱し、次いで、濾過する。この濾液は、0.44%のホウ素含量、2.09%の窒素含量を有し、そして39.8%の油を含有することが分かる。

【0186】(実施例A-26) ホウ酸372グラム(6原子割合のホウ素)、および実施例A-24のアシル化窒素含有分散剤33,660グラム(塩基価基準で12当量)の混合物を150℃で3時間加熱し、次いで、濾過する。この濾液は、0.16%のホウ素含量、0.98%の窒素含量を有し、そして47.8%の油を含有することが分かる。

【0187】(B) リン含有酸の金属塩) リン含有酸の金属塩は、次式により特徴づけられる：

【0188】

【化28】



【0189】ここで、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、3個〜約13個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、Mは金属であり、そしてnは、Mの原子価に等しい整数である。

【0190】ジチオリン酸塩におけるヒドロカルビル基 R^8 および R^9 は、アルキル基、シクロアルキル基、アラキル基もしくはアルカール基、または類似構造の実質的な炭化水素基であり得る。「実質的な炭化水素」とは、基の炭化水素的性質に物質的に影響しない置換基(例えば、エーテル、エステル、ニトロまたはハロゲン)を含有する炭化水素を意味する。

【0191】例示のアルキル基には、イソプロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、種々のアミル基、n-ヘキシル基、メチルイソブチル基、カルビニル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ジイソブチル基、イソオクチル基、ノニル基、ベヘニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基などが挙げられる。例示の低級アルキルフェニル基には、ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘプチルフェニルなどが挙げられる。シクロアルキル基は、同様に、有用であり、そしてこれらには、主として、シクロヘキシル基および低級アルキル-シクロヘキシル基が挙げられる。多くの置換炭化水素基(例えば、クロロフェニル(chlorophenyl)、ジクロロフェニルおよびジクロロデシ

ル)もまた用いられ得る。

【0192】他の実施態様では、式XIIIの R^8 および R^9 の少なくとも1個は、イソプロピル基または第二級ブチル基である。さらに他の実施態様では、 R^8 および R^9 の両方は、第二級アルキル基である。

【0193】本発明で有用な金属塩が調製されるホスホロジチオ酸は、周知である。ジヒドロカルビルホスホロジチオ酸および金属塩、ならびにこのような酸および塩の調製方法の例は、例えば、米国特許第4,263,150号;第4,289,635号;第4,308,154号;および第4,417,990号に見いだされる。これらの特許は、このような開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0194】ホスホロジチオ酸は、五硫化リンとアルコールまたはフェノールまたはアルコール混合物との反応により、調製される。この反応には、五硫化リン1モルあたり、4モルのアルコールまたはフェノールが関与しており、そして約50℃〜約200℃の温度範囲内で行われ得る。それゆえ、O、O-ジ- n -ヘキシルホスホロジチオ酸の調製は、五硫化リンと、4モルの n -ヘキシルアルコールとの、約100℃、約2時間の反応を包含する。硫化水素が遊離され、その残渣は定義の酸である。この酸の金属塩の調製は、金属酸化物との反応により成され得る。これら2種の反応物を単に混合し加熱することが、反応を起こすには充分である。そして、得られた生成物は、本発明の目的上、十分に純粋である。

【0195】本発明で有用なジヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩には、第I族金属、第II族金属、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、コバルト、ニッケルまたはこれらの混合物を含む塩が包含される。第II族金属であるアルミニウム、スズ、鉄、コバルト、鉛、モリブデン、マンガン、ニッケルおよび銅は、好ましい金属のうちに入る。亜鉛および銅は、単独でまたは組み合わせてのいずれかで、特に有用な金属である。1実施態様では、本発明の潤滑組成物は、酸と反応され得る金属化合物の例を含み、これには、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、酸化銀、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化ストロンチウム、酸化カドミウム、水酸化カドミウム、酸化バリウム、酸化アルミニウム、炭酸鉄、水酸化銅、水酸化鉛、酪酸スズ(tin burylate)、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルなどが挙げられる。

【0196】いくつかの場合には、特定の成分(例えば、少量の酢酸金属または酢酸)を、金属反応物と併せて混合することにより、反応が促進され、そして、改良された生成物を生じる。例えば、必要量の酸化亜鉛と組み合わせて、約5%までの酢酸亜鉛を使用することにより、ホスホロジチオ酸亜鉛の形成が促進される。

【0197】好ましい実施態様では、アルキル基⁸および⁹Rは、第二級アルコール（例えば、イソプロピルアルコール、第二級ブチルアルコール、2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールなど）から誘導される。

【0198】特に有用なホスホロジチオ酸金属は、五硫化リンとアルコール混合物との反応により順に調製したホスホロジチオ酸から調製され得る。さらに、このような混合物の使用により、それだけでは油溶性のホスホロジチオ酸を生じないかもしれないより安価なアルコールの使用が可能となる。

【0199】ジヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩の有用な混合物は、五硫化リンと、(a) イソプロピルアルコールまたは第二級ブチルアルコールおよび(b) 少なくとも5個の炭素原子を含有するアルコールの混合物（ここで、この混合物中のアルコールの少なくとも10モルパーセント、好ましくは、20または25モルパーセントは、イソプロピルアルコール、第二級ブチルアルコールまたはそれらの混合物である）とを反応させることにより、得られる。

【0200】従って、イソプロピルアルコールおよびヘキシルアルコールの混合物は、非常に効果的な油溶性のホスホロジチオ酸金属を生成するために、用いられ得る。同じ理由のために、ホスホロジチオ酸の混合物は、より安価な油溶性塩を形成するために、金属化合物と反応され得る。

【0201】アルコール混合物は、異なる第一級アルコールの混合物、異なる第二級アルコールの混合物、または第一級アルコールおよび第二級アルコールの混合物であり得る。有用な混合物の例には、以下が挙げられる：
n-ブタノールおよびn-オクタノール；n-ペンタノールおよび2-エチル-1-ヘキサノール；イソブタノールおよびn-ヘキサノール；イソブタノールおよびイソアミルアルコール；イソプロパノールおよび4-メチル-2-ペンタノール；イソプロパノールおよび第二級ブチルアルコール；イソプロパノールおよびイソオクチルアルコールなど。特に有用なアルコール混合物は、少なくとも約20モルパーセントのイソプロピルアルコールであり、そして好ましい実施態様では、少なくとも40モルパーセントのイソプロピルアルコールを含有する第二級アルコールの混合物である。

【0202】以下の実施例は、アルコール混合物から調製したホスホロジチオ酸金属の調製を例示する。

【0203】（実施例B-1）アルコール混合物（これは、6モルの4-メチル-2-ペンタノールおよび4モルのイソプロピルアルコールを含有する）と、五硫化リンとを反応させることにより、ホスホロジチオ酸を調製する。次いで、このホスホロジチオ酸を、酸化亜鉛の油スラリーと反応させる。このスラリー中の酸化亜鉛の量は約1.08倍であり、このホスホロジチオ酸を完全に

中和するのに必要な理論量である。この様式で得たホスホロジチオ酸亜鉛の油溶液（10%油）は、9.5%のリン、20.0%のイオウおよび10.5%の亜鉛を含有する。

【0204】（実施例B-2）微粉化五硫化リンと、アルコール混合物（これは、イソプロピルアルコール11.53モル（692重量部）およびイソオクタノール7.69モル（1000重量部）を含有する）とを反応させることにより、ホスホロジチオ酸を調製する。この様式で得たホスホロジチオ酸は、約178~186の酸価を有し、リン10.0%およびイオウ21.0%を含有する。このホスホロジチオ酸を、次いで、酸化亜鉛の油スラリーと反応させる。この油スラリーに含有される酸化亜鉛の量は、ホスホロジチオ酸の酸価の理論当量の1.10倍である。この様式で調製した亜鉛塩の油溶液は、12%の油、8.6%のリン、18.5%のイオウおよび9.5%の亜鉛を含有する。

【0205】（実施例B-3）イソオクチルアルコール1560部（12モル）およびイソプロピルアルコール180部（3モル）の混合物と、五硫化リン756部（3.4モル）とを反応させることにより、ホスホロジチオ酸を調製する。この反応は、このアルコール混合物を約55℃まで加熱し、その後、反応温度を約60~75℃に維持しつつ、1.5時間にわたって、五硫化リンを添加することにより、行われる。全ての五硫化リンを添加した後、この混合物を加熱し、そして70~75℃でさらに1時間攪拌し、その後、濾過助剤で濾過する。

【0206】酸化亜鉛（282部、6.87モル）を、鉱油278部と共に、反応器に充填する。上で調製したホスホロジチオ酸（2305部、6.28モル）を、60℃までの発熱を伴いながら、30分間にわたって、酸化亜鉛スラリーに充填する。次いで、この混合物を80℃まで加熱し、この温度で3時間維持する。100℃および6mm. Hg. までストリップングした後、この混合物を、濾過助剤で2回濾過する。そして、この濾液が、亜鉛塩の所望の油溶液であり、10%の油、7.97%の亜鉛（理論値7.40%）；7.21%のリン（理論値7.06%）；および15.64%のイオウ（理論値14.57%）を含有する。

【0207】（実施例B-4）イソプロピルアルコール（396部、6.6モル）およびイソオクチルアルコール1287部（9.9モル）を、反応器に充填し、攪拌しながら59℃まで加熱する。次いで、五硫化リン（833部、3.75モル）を、窒素を流しながら、添加する。五硫化リンの添加は、59~63℃の間の反応温度にて、約2時間で完結する。次いで、この混合物を、45~63℃で約1.45時間攪拌し、そして濾過する。この濾液は、所望のホスホロジチオ酸である。

【0208】反応器に、酸化亜鉛312部（7.7当量）および鉱油580部を充填する。室温で攪拌しながら

ら、上で調製したホスホロジチオ酸（2287部、6.97当量）を、54℃までの発熱を伴いながら、約1.26時間にわたって添加する。この混合物を78℃まで加熱し、そして75～85℃で3時間維持する。この反応混合物を、19mm. Hg. で100℃まで真空ストリップングする。この残渣を、濾過助剤で濾過すると、その濾液は、所望の亜鉛塩の油溶液（19.2%油）であり、7.86%の亜鉛、7.76%のリンおよび14.8%のイオウを含有する。

【0209】（実施例B-5）イソオクチルアルコール 10 に対するイソプロピルアルコールのモル比が、1:1であること以外は、実施例B-4の一般的手順を繰り返す。この様式で得られた生成物は、ホスホロジチオ酸亜鉛の油溶液（10%油）であり、8.96%の亜鉛、8.49%のリンおよび18.05%のイオウを含有する。

【0210】（実施例B-6）アルコール混合物（これは、イソオクチルアルコール520部（4モル）およびイソプロピルアルコール360部（6モル）を含有する）を、五硫化リン504部（2.27モル）と共に用いて、実施例B-4の一般的手順に従って、ホスホロジチオ酸を調製する。鉱油116.3部および酸化亜鉛141.5部（3.44モル）の油スラリーと、上で調製したホスホロジチオ酸950.8部（3.20モル）とを反応させることにより、亜鉛塩を調製する。この様式で調製した生成物は、所望の亜鉛塩の油溶液（10%鉱油）であり、そして、この油溶液は、9.36%の亜鉛、8.81%のリンおよび18.65%のイオウを含有する。

【0211】（実施例B-7）イソオクチルアルコール 30 520部（4モル）およびイソプロピルアルコール559.8部（9.33モル）の混合物を調製し、そして60℃まで加熱する。この時点で、攪拌しながら、五硫化リン672.5部（3.03モル）を少しずつ添加する。次いで、この反応系を、60～65℃で約1時間維持し、そして濾過する。この濾液は、所望のホスホロジチオ酸である。

【0212】酸化亜鉛188.6部（4モル）および鉱油144.2部の油スラリーを調製し、そして、この混合物を約70℃に維持しつつ、上で調製したホスホロジチオ酸1145部を、少しずつ添加する。全ての酸を充填した後、この混合物を、80℃で3時間加熱する。次いで、この反応混合物から、110℃まで水をストリップングする。この残渣を、濾過助剤で濾過し、そして、その濾液が所望生成物の油溶液（10%鉱油）であり、9.99%の亜鉛、19.55%のイオウおよび9.33%のリンを含有する。

【0213】（実施例B-8）イソオクチルアルコール 50 260部（2モル）、イソプロピルアルコール480部（8モル）および五硫化リン504部（2.27モル）

を用いて、実施例B-4の一般的手順により、ホスホロジチオ酸を調製する。このホスホロジチオ酸（1094部、3.84モル）を、30分間にわたって、油スラリー（これは、酸化亜鉛181部（4.41モル）および鉱油135部を含有する）に添加する。この混合物を80℃まで加熱し、そしてこの温度で3時間維持する。100℃および19mm. Hg. までストリップングした後、混合物を、濾過助剤で2回濾過し、そして、その濾液が亜鉛塩の油溶液（10%鉱油）であり、10.06%の亜鉛、9.04%のリンおよび19.2%のイオウを含有する。

【0214】（実施例B-9）反応器に、イソプロピルアルコール（410部、6.8モル）および2-エチルヘキシルアルコール590部（4.5モル）を充填し、そして50℃まで加熱する。窒素を流しながら、五硫化リン（541部、2.4モル）を添加する。この添加は、50～65℃の反応温度で、1.5時間で完結する。内容物を2時間攪拌し、そして55℃で濾過して、所望のホスホロジチオ酸を得る。

【0215】反応器に、酸化亜鉛145部（3.57当量）および油116部を充填する。攪拌を開始し、そして上で得たホスホロジチオ酸1000部（3.24当量）を、室温から始まって1時間にわたって、添加する。この添加により、52℃までの発熱が起こる。内容物を80℃まで加熱し、そしてこの温度で2時間維持する。次いで、内容物を22mm. Hg. で100℃まで真空ストリップする。油60部を添加し、そして内容物を濾過して、12%の油、9.5%の亜鉛、18.5%のイオウおよび8.6%のリンを含有する所望生成物を得る。

【0216】（実施例B-10）実施例B-9の手順に従って、46.8重量%のイソプロピルアルコールおよび53.2重量%の4-メチル-2-ペンタノールを含有するアルコール混合物1000部と、五硫化リン642部（2.89モル）とを反応させることにより、ホスホロジチオ酸を調製する。この酸1000部に、希釈油56部および酸化亜鉛157.5部（1.9モル）を添加する。追加の油（28.6部）を添加し、そして内容物を濾過して、9%の油、10.0%のリン、11.05%の亜鉛および21%のイオウを含有する生成物を得る。

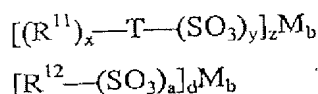
（（C）金属オーバーベース化組成物）有機酸のオーバーベース化塩である金属オーバーベース化組成物は、当業者に広く知られており、これには、一般に、金属塩が挙げられ、ここで、その中に存在する金属の量は、その化学量論量を越える。このような塩は、100%を越える転化レベルを有する（すなわち、これらは、酸をその「正規の」「中性」塩に転化するのに必要な理論量の100%より多い金属を含有する）と言われている。このような塩は、しばしば、1を越える金属比を有する（す

なわち、この塩中に存在する有機酸の当量に対する金属の当量の比は、1 : 1 の化学量論比だけを要する正塩（または中性塩）を提供するのに必要な比より大きい）とされている。それらは、通常、オーバーベース化された塩、ハイパーベース化された塩またはスーパーベース化された塩と呼ばれ、普通は、有機イオウ含有酸、有機リン含有酸、カルボン酸、フェノールまたはそれらの任意の2種以上の混合物の塩である。当業者が認識しているように、このようなオーバーベース化塩の混合物もまた、用いられ得る。

【0217】「金属比」との専門用語は、2種の反応物の公知の化学反応性および化学量論に従って、オーバーベース化される有機酸と、塩基的に反応する金属化合物との間の反応の結果得られると予想される塩中の金属の化学当量に対する、オーバーベース化された塩中の金属の全化学当量の比を表わすために、先行技術および本明細書で用いられている。それゆえ、正塩（または中性塩）では、この金属比は1であり、そしてオーバーベース化塩では、この金属比は1より大きい。

【0218】本発明で(C)として用いられるオーバーベース化塩は、通常、少なくとも約3 : 1の金属比を有する。典型的には、これらの塩は、少なくとも約12 : 1の比を有する。通常、これらの塩は、約40 : 1を越えない金属比を有する。典型的には、約12 : 1 ~ 約20 : 1の比を有する塩が用いられる。

【0219】これらのオーバーベース化塩を製造するために用いられる塩基的に反応する金属化合物は、通常、*



【0223】上の式では、Mは、この上述の金属カチオンまたは水素のいずれかであり；Tは、環状核、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニレンオキシド、チアントレン、フェノチオキシン、ジフェニレンスルフィド、フェノチアジン、ジフェニルオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、シクロヘキサン、石油ナフテン、デカヒドロナフタレン、シクロペンタンなどであり；式XIV中の R^{11} は、脂肪族基（例えば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、カルボアルコキシアルキルなど）である；xは、少なくとも1であり、そして $(R^{11})_x + T$ は、全体で少なくとも約15個の炭素原子を含有し、式XV中の R^{12} は、少なくとも約15個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、そしてMは、金属カチオンまたは水素のいずれかである。 R^{12} 基のタイプの例には、アルキル、アルケニル、アルコキシアルキル、カルボアルコキシアルキルなどがある。 R^{12} の特定の例には、ペトロラタム、飽和および不飽和パラフィンワックス、およびポリオレフィン（これには、約15個

* アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物（すなわち、第IA族金属、第IIA族金属および第IIB族金属であって、フランシウムおよびラジウムを除外し、典型的には、ルビジウム、セシウムおよびベリリウムを除外する）であるが、他の塩基的に反応する金属化合物は用いられ得る。Ca、Ba、Mg、NaおよびLiの化合物、例えば、低級アルカノールのこれら金属の水酸化物およびアルコキシドは、通常、これらのオーバーベース化塩を調製する際に、塩基性金属化合物として用いられるが、しかし、他の化合物は、本明細書中に参考として援用されている先行技術によって示されているように、用いられ得る。2種以上のこれら金属のイオンの混合物を含有するオーバーベース化塩は、本発明で用いられ得る。

【0220】これらのオーバーベース化塩は、油溶性の有機イオウ含有酸（例えば、スルホン酸、スルファミン酸、チオスルホン酸、スルフィン酸、スルホン酸、部分エステル化硫酸、亜硫酸およびチオ硫酸）の塩であり得る。一般には、これらの塩は、カルボン酸または脂肪族スルホン酸の塩である。

【0221】カルボキシルスルホン酸には、一核性または多核性の芳香族化合物または環状脂肪族化合物が挙げられる。これらの油溶性スルホン酸塩は、大いの場合、以下の式により表わすことができる：

【0222】

【化29】

(XIV)

(XV)

~7000個以上の炭素原子を含有する重合した C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 などのオレフィンが包含される）から誘導された基がある。上の式のT、 R^{11} および R^{12} 基はまた、上で列挙したものに加えて、他の無機置換基または有機置換基（例えば、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、ニトロ、アミノ、ニトロソ、スルフィド、ジスルフィドなど）を含有できる。式XIVでは、x、y、zおよびbは少なくとも1であり、同様に、式XVでは、a、bおよびdは少なくとも1である。

【0224】本発明で有用なスルホン酸の特定の例には、マホガニースルホン酸；ブライストックスルホン酸；100°Fで約100秒~210°Fで約200秒のセーボルト粘度を有する潤滑油画分から誘導されたスルホン酸；ペトロラタムスルホン酸；例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェノール、ジフェニルエーテル、ナフタレンジスルフィド、ジフェニルアミン、チオフェン、 α -クロロナフタレンなどのモノーおよびポリワックス置換されたスルホン酸およびポリスルホン酸；他の置換されたスルホン酸（例えば、アルキルベンゼンスル

ホン酸（ここで、このアルキル基は少なくとも8個の炭素を有する）、セチルフェノールモノスルフィドスルホン酸、ジセチルチアントレンジスルホン酸、ジラウリル-β-ナフチルスルホン酸、ジカプリルニトロナフタレンスルホン酸、およびアルカリールスルホン酸（例えば、ドデシルベンゼン「ボトムス」スルホン酸）がある。

【0225】後者の酸は、ベンゼン環上に1個、2個、3個またはそれ以上の分枝鎖のC₁₂置換基を導入するために、プロピレンテトラマーまたはイソブテントリマーでアルキル化されたベンゼンから誘導される。ドデシルベンゼンボトムス、主として、モノドデシルベンゼンとジドデシルベンゼンとの混合物は、家庭用洗剤の製造の副生成物として入手可能である。直鎖状アルキルスルホン酸塩（LAS）の製造中に形成されるアルキル化ボトムスから得られた類似生成物もまた、本発明で用いるスルホン酸塩を製造する際に有用である。

【0226】例えば、SO₃との反応により、洗剤製造の副生成物からスルホン酸塩を製造することは、当業者に周知である。例えば、John Wiley & Sons（ニューヨーク（1969年））により発行されたKirk-Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」、2版、19巻、p. 291以降の「Sulfonates」の章を参照のこと。

【0227】オーバーベース化スルホン酸塩、およびそれらの製造方法の他の記述は、以下の米国特許に見出され得る：米国特許第2, 174, 110号；第2, 174, 506号；第2, 174, 508号；第2, 193, 824号；第2, 197, 800号；第2, 202, 781号；第2, 212, 786号；第2, 213, 360号；第2, 228, 598号；第2, 223, 676号；第2, 239, 974号；第2, 263, 312号；第2, 276, 090号；第2, 276, 297号；第2, 315, 514号；第2, 319, 121号；第2, 321, 022号；第2, 333, 568号；第2, 333, 788号；第2, 335, 259号；第2, 337, 552号；第2, 346, 568号；第2, 366, 027号；第2, 374, 193号；第2, 383, 319号；第3, 312, 618号；第3, 471, 403号；第3, 488, 284号；第3, 595, 790号および第3, 798, 012号。これらの内容は、このことに関する開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0228】脂肪族スルホン酸（例えば、パラフィンワックススルホン酸、不飽和パラフィンワックススルホン酸、ヒドロキシ置換されたパラフィンワックススルホン酸、ヘキサプロピレンスルホン酸、テトラアミレンスルホン酸、ポリイソブテンスルホン酸（ここで、このポリイソブテンは、20個〜7000個以上の炭素原子を含

有する）、塩素置換されたパラフィンワックススルホン酸、ニトロパラフィンワックススルホン酸など）；環状脂肪族スルホン酸（例えば、石油ナフテンスルホン酸、セチルシクロペンチルスルホン酸、ラウリルシクロヘキシルスルホン酸、ビスー（ジイソブチル）シクロヘキシルスルホン酸など）もまた、包含される。

【0229】本明細書中でおよび添付の請求の範囲で記述のスルホン酸またはそれらの塩に関して、用語「石油スルホン酸」または「石油スルホン酸塩」は、石油生成物から誘導された全てのスルホン酸またはそれらの塩を含むことが意図されている。石油スルホン酸の特に有用な群には、硫酸方法による石油ホワイトオイルの製造から副生成物として得られるマホガニースルホン酸（それが赤褐色を有するために、そう呼ばれている）がある。

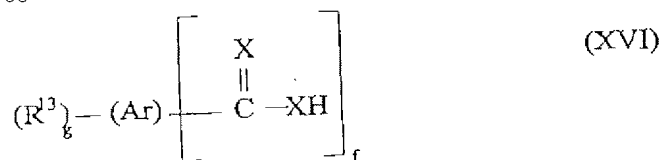
【0230】一般に、上述の合成スルホン酸および石油スルホン酸の第IA族、第IIA族およびIIB族オーバーベース化塩は、典型的には、本発明の（B-1）を製造する際に有用である。

【0231】本発明での使用のために、適切なオーバーベース化塩が製造され得るカルボン酸には、脂肪族、環状脂肪族および芳香族の一塩基および多塩基カルボン酸（例えば、ナフテン酸、アルキル置換またはアルケニル置換されたシクロペンタン酸、アルキル置換またはアルケニル置換されたシクロヘキサン酸、およびアルキル置換またはアルケニル置換された芳香族カルボン酸）が挙げられる。これらの脂肪族酸は、一般に、少なくとも8個の炭素原子を含有し、好ましくは、少なくとも12個の炭素原子を含有する。通常、これらは、約400個より多い炭素原子を有しない。一般に、この脂肪族炭素鎖が分枝している場合、これらの酸は、一定の炭素原子含量について、油溶性が高くなる。これらの環状脂肪族カルボン酸および脂肪族カルボン酸は、飽和または不飽和であり得る。特定の例には、2-エチルヘキサン酸、α-リノレン酸、プロピレンテトラマー置換されたマレイン酸、ペヘン酸、イソステアリン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、パルミトレイン（palmitoleic）酸、リノール酸、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ウンデシル酸、ジオクチルシクロペンタンカルボン酸、ミリスチン酸、ジラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、ステアリルオクタヒドロインデンカルボン酸、パルミチン酸、2種以上のカルボン酸の市販混合物（例えば、トール油含有酸（tall oil acid）、ロジン含有酸（rosin acid））などが挙げられる。

【0232】本発明で用いる塩を調製する際に有用な油溶性カルボン酸の典型的な群には、油溶性芳香族カルボン酸がある。これらの酸は、以下の一般式により表わされる：

【0233】

【化30】



【0234】ここで、 R^{13} は、少なくとも4個の炭素原子および約400個を越えない脂肪族炭素原子を有する脂肪族炭化水素ベースの基、 g は1~4の整数、 Ar は、約14個までの炭素原子を有する多価芳香族炭化水素核、各 X は、独立して、イオウ原子または酸素原子、そして f は1~4の整数である；但し、 R^{13} および g は、多様な Ar によって表わされる各酸分子に対し、 R^{13} 基により、平均して、少なくとも8個の脂肪族炭素原子が得られるような値であり、この多様な Ar は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン、フルオレン、ビフェニルなどから誘導された多価芳香族基である。一般に、 Ar により表わされる基は、ベンゼンまたはナフタレン（例えば、フェニレンおよびナフチレン、例えば、メチルフェニレン、エトキシフェニレン、ニトロフェニレン、イソプロピレン、ヒドロキシフェニレン、メルカプトフェニレン、 N 、 N -ジエチルアミノフェニレン、クロロフェニレン、ジプロポキシナフチレン、トリエチルナフチレン、およびそれらの類似の三価、四価および五価の核など）から誘導された多価の核である。

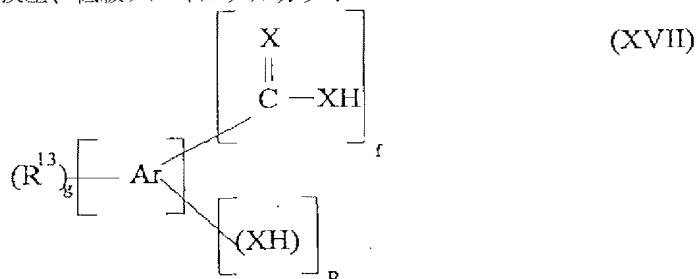
【0235】この R^{13} 基は、通常、ヒドロカルビル基、好ましくは、アルキル基またはアルケニル基のような基である。しかしながら、この R^{13} 基は、例えば、以下のような置換基を少数で含有し得る：フェニル、シクロアルキル（例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルなど）および非炭化水素基（例えば、ニトロ置換基、アミノ置換基、ハロ置換基（例えば、クロロ、ブロモなど））、低級アルコキシ置換基、低級アルキルメルカプ*

*ト置換基、オキシ置換基（すなわち、 $=O$ ）、チオ基（すなわち、 $=S$ ）、中断基（例えば、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ ）など；但し、この R^{13} 基の基本的に炭化水素的な性質は保持される。この炭化水素的な性質は、 R^{13} 基中に存在するいずれの非炭素原子も、 R^{13} 基の全重量の約10%より多い割合を占めない限り、本発明の目的上は保持されている。

【0236】 R^{13} 基の例には、ブチル、イソブチル、ペンチル、オクチル、ノニル、ドデシル、ドコシル、テトラコンチル、5-クロロヘキシル、4-エトキシペンチル、4-ヘキセニル、3-シクロヘキシルオクチル、4-(p -クロロフェニル)オクチル、2, 3, 5-トリメチルヘプチル、4-エチル-5-メチルオクチル、および以下のような重合したオレフィンから誘導された置換基が挙げられる：ポリクロロプロレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、塩素化したオレフィン重合体、酸化したエチレン-プロピレン共重合体など。同様に、 Ar 基は、非炭化水素置換基、例えば、以下のような種々の置換基を含有し得る：低級アルコキシ基、低級アルキルメルカプト基、ニトロ基、ハロ基、4個より少ない炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基、ヒドロキシ、メルカプトなど。

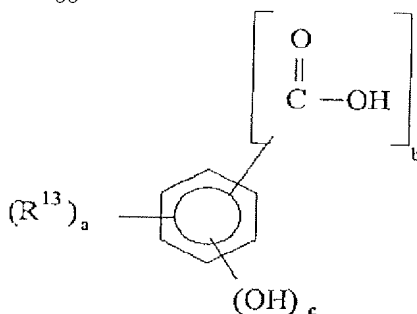
【0237】有用なカルボン酸の他の群には、次式のものがある：

【0238】
【化31】



【0239】ここで、 R^{13} 、 X 、 Ar 、 f および g は、式XVIで定義したものであり、そして p は1~4の整数、通常、1または2である。この群のうち、特に好ましいクラスの油溶性カルボン酸には、次式のものがある：

【0240】
【化32】

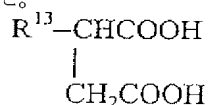


(XVIII)

【0241】ここで、式XVIIIの R^{13} は、4個～約400個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素基、 a は1～3の整数、 b は1または2、 c は0、1または2、そして好ましくは、1であるが、但し、 R^{18} および a は、この酸分子が、酸1分子あたり、脂肪族炭化水素置換基中に、平均して、少なくとも約12個の脂肪族炭素原子を含有するような値である。後者の油性カルボン酸の群では、脂肪族炭化水素置換されたサリチル酸(salicylic acid)であって、ここで各脂肪族炭化水素置換基が、1置換基あたり平均して少なくとも約16個の炭素原子を含有し、そして1分子あたり1個～3個の置換基を含有するものは、特に有用である。塩は脂肪族炭化水素置換基が、重合したオレフィン、特に重合した低級1-モノオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン/プロピレン共重合体など)から誘導され、かつ約30個～約400個の炭素原子の平均炭素含量を有するようなサリチル酸から調製した。

20

*



(XIX)

【0245】ここで、 R^{13} は、式XVIにて上で定義のものである。このような塩およびそれらの製造手段は、米国特許第3,271,130号;第3,567,637号および第3,632,510号に示され、その内容は、このことに関して、本明細書中で参考として援用されている。

【0246】上記スルホン酸、カルボン酸およびそれらの任意の2種以上の混合物のオーバーベース化塩の製造技術を具体的に記述している他の特許には、以下の米国特許が挙げられる:米国特許第2,501,731号;第2,616,904号;第2,616,905号;第2,616,906号;第2,616,911号;第2,616,924号;第2,616,925号;第2,617,049号;第2,777,874号;第3,027,325号;第3,256,186号;第3,282,835号;第3,384,585号;第3,373,108号;第3,365,296号;第3,342,733号;第3,320,162号;第

40

*【0242】上の式XVI～XVIIIに対応するカルボン酸は、周知であるか、または当該技術分野で公知の手順に従って、調製され得る。上の式で例示のタイプのカルボン酸、およびそれらのオーバーベース化金属塩の調製方法は周知であり、そして例えば、以下のような米国特許に開示され、その、酸、およびそのオーバーベース化塩の調製方法の開示内容は、本明細書中で参考として援用されている:米国特許第2,197,832号;第2,197,835号;第2,252,662号;第2,252,664号;第2,714,092号;第3,410,798号および第3,595,791号。

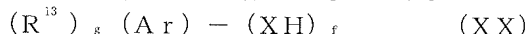
【0243】本発明の(C)を製造する際に用いられる他のタイプのオーバーベース化カルボン酸塩には、以下の一般式のアルケニルコハク酸塩から誘導されたものがある:

【0244】

【化33】

3,312,618号;第3,318,809号;第3,471,403号;第3,488,284号;第3,595,790号および第3,629,109号。これらの特許の開示内容は、このことに関する開示について、ならびに特定の適切な塩基性金属塩の開示について、本明細書に援用されている。

【0247】本発明の文脈では、フェノールは有機酸と考えられている。それゆえ、フェノールのオーバーベース化塩(一般には、フェネートとして知られている)もまた、本発明の(C)を製造する際に有用であり、当業者に周知である。これらのフェネートが形成されるフェノールには、以下の一般式のものがある:



ここで、 R^{13} 、 g 、 Ar 、 X および f は、先と同じ意味を有し、そして式XVIに関する優先性は本明細書中で上述される。式XVIに関して記述したものと同一例もまた、適用される。

50

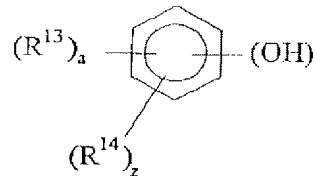
【0248】普通に利用可能なクラスのフェネートに

は、以下の一般式のフェノールから製造されるものがある：

* 【0249】

* 【化34】

(XXI)



【0250】ここで、aは1～3の整数、bは1または2、zは0または1、式XXIのR¹³は、平均して4個～約400個の脂肪族炭素原子を有するヒドロカルビルベースの置換基、そしてR¹⁴は、低級ヒドロカルビル基、低級アルコキシル基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基およびハロ基からなる群から選択される。

【0251】本発明での使用のための1つの特定のクラスのパフェネートは、上記のパフェノールを、硫化剤（例えば、イオウ、ハロゲン化イオウまたはスルフィドまたは水硫化物塩）で硫化することにより製造した、オーバーベース化された第IIA族金属の硫化パフェネートである。これらの硫化パフェネートの製造技術は、米国特許第2,680,096号；第3,036,971号；および第3,775,321号に記述され、その内容は、このことに関する開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0252】他の有用なパフェネートには、アルキレン（例えば、メチレン）橋で連結したパフェノールから製造したものがある。これらは、典型的には、酸触媒または塩基触媒の存在下にて、単一環または複数環のパフェノールと、アルデヒドまたはケトンとを反応させることにより、製造される。このような結合パフェネートならびに硫化パフェネートは、米国特許第3,350,038号の特に6～8欄に詳細に記述され、その内容は、このことに関する開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0253】一般に、上記カルボン酸の第IIA族オーバーベース化塩は、典型的には、本発明の(C)を製造する際に有用である。

【0254】このように金属オーバーベース化組成物を調製する方法は、以下の実施例により例示される。

(実施例C-1) 本質的に、石油スルホン酸ナトリウム（平均分子量は約480）480部、水84部、および鉱油520部からなる混合物を、100℃で加熱する。この混合物を、次いで、塩化カルシウムの76%水溶液86部および石灰（純度90%）72部と共に、100℃で2時間加熱し、加熱により、約0.5%より少ない水含量まで脱水し、50℃まで冷却し、メチルアルコール130部と混合し、次いで、実質的に中性となるまで、50℃で二酸化炭素を吹き込む。この混合物を、次いで、150℃まで加熱して、メチルアルコールおよび

水を留去し、得られた塩基性スルホン酸カルシウムの油溶液を濾過する。この濾液は、16%の硫酸カルシウム灰分含量および2.5の金属比を有することが分かる。上の炭酸化した石油スルホン酸カルシウム1305部、鉱油930部、メチルアルコール220部、イソブチルアルコール72部、およびアミルアルコール38部の混合物を調製し、35℃まで加熱し、そして以下の操作サイクルに4回かける：90%の市販の水酸化カルシウム（90%の水酸化カルシウム）143部と混合し、そして32～39の塩基価を有するまで、この混合物を二酸化炭素で処理する。得られた生成物を、次いで、9時間以内に155℃まで加熱して、アルコールを除去し、そしてこの温度で濾過する。この濾液は、約40%の硫酸カルシウム灰分含量および約12.2の金属比により、特徴づけられる。

(実施例C-2) アルキル化ベンゼンスルホン酸（分子量は470）、アルキル化カルシウムパフェネート、低級アルコール（メタノール、ブタノールおよびペンタノール）の混合物、および過剰の石灰（酸1当量あたり、5.6当量）の混合物を炭酸化することにより、炭酸化した塩基性カルシウム複合体の鉱油溶液を調製する。この溶液は、1.7%のイオウ含量、12.6%のカルシウム含量および336の塩基価を有する。この溶液950グラムに、25℃で、ポリイソブテン（分子量は1000）置換無水コハク酸（100のケン化価を有する）50グラムを添加する。この混合物を攪拌し、150℃まで加熱し、その温度で0.5時間保持し、そして濾過する。この濾液は、315の塩基価を有し、そして35.4%の鉱油を含有する。

(実施例C-3) 鉱油（塩基価406、カルシウム15.2%およびイオウ1.4%）中のアルキル化ベンゼンスルホン酸（平均分子量425）の塩基性炭酸化カルシウム塩の溶液950グラムに、57℃で、実施例C-2のポリイソブチニル無水コハク酸50グラムを添加する。この混合物を55℃～57℃で0.65時間攪拌し、次いで、152℃～153℃で0.5時間攪拌し、そして105℃で濾過する。この濾液は、387の塩基価および43.7%の鉱油を有する。

(実施例C-4) 鉱油753部（重量部）、キシレン1440部、市販脂肪酸混合物84部（200の酸価）、アルキル化ベンゼンスルホン酸（平均分子量500）

590部、および酸化マグネシウム263部の混合物を60℃まで加熱する。メタノール(360部)および水(180部)を添加する。メタノールおよび水を共沸蒸留により除去しつつ、この混合物を65℃~98℃で炭酸化する。次いで、追加の水(180部)を添加し、炭酸化を87℃~90℃で3.5時間継続する。その後、この反応混合物を20 torrで160℃まで加熱し、そして160℃で濾過して、7.69%のマグネシウムおよび1.67%のイオウを含有し336の塩基価を有する塩基性炭酸化マグネシウムスルホン酸-カルボン酸複合体(収率78.1%)を得る。上記塩基性炭酸化マグネシウム複合体950部に、実施例C-2のポリイソブテニル無水コハク酸50部を添加し、この混合物を0.5時間にわたって150℃まで加熱し、次いで、濾過して、315の塩基価を有する組成物を得る。

(実施例C-5) アルキルベンゼンスルホン酸の油溶液1000グラム(1.16当量)、鉱油115グラム、実施例C-1で記述した低級アルコール97グラム、水酸化カルシウム57グラム(1.55当量)、およびCaCl₂(3.4グラム)の水7グラム溶液を含有する混合物を、約55℃の温度で、約1時間にわたって、反応する。この生成物を、20 torrの圧力で165℃まで加熱することによりストリップし、そして濾過する。この濾液は1.2の金属比を有し、8.0%の硫酸カルシウム灰分、3.4%のイオウおよび10の塩基価を含有する塩基性炭酸化スルホン酸カルシウム複体の油溶液である。

(実施例C-6) 鉱油2,576グラム、オクチルアルコール240グラム(1.85当量)、水酸化カルシウム740グラム(20.0当量)、オレイン酸2304グラム(8当量)およびメチルアルコール392グラム(12.3当量)の混合物を、攪拌しながら、約0.5時間で、約50℃の温度まで加熱する。次いで、この混合物を、50~60℃で、約3.5時間にわたって、CO₂(1時間あたり3立方フィート)で処理する。得られた混合物を150℃まで加熱し、そして濾過する。この濾液は、以下の分析値を有する塩基性オレイン酸カルシウム複合体である:硫酸塩灰分(%)24.1;金属比2.5;および中和価(酸性)2.0。

(実施例C-7) アルキルフェニルスルホン酸(平均分子量-500)の油溶液1044グラム(約1.5当量)、mineral 981(1200グラム)、キシレン2400グラム、トール油酸混合物(PAMAK-4の名称でHerculesから販売されている油溶性脂肪酸混合物)138グラム(約0.5当量)、酸化マグネシウム434グラム(20当量)、メタノール600グラム、および水300グラムを含有する反応混合物を、65℃~70℃(メタノール還流)で、1時間あたり6立方フィートの二酸化炭素割合で、炭酸化する。この二酸化炭素の導入割合は、二酸化炭素の取り込みが減

少するにつれて、低下した。2.5時間の炭酸化後、1時間あたり約2立方フィートの割合で1時間にわたって引き続き二酸化炭素を吹き込みつつ、この混合物の温度を約95℃まで上げることにより、このメタノールを除去する。次いで、この反応混合物に水300グラムを添加し、そして90℃(還流状態)で、約4時間にわたって、炭酸化を継続した。この物質は、水を添加すると濁るが、炭素化を2~3時間連続した後、透明になる。次いで、炭酸化した生成物を20 torrで160℃までストリップし、そして濾過する。この濾液は、所望の塩基性マグネシウム塩の濃縮油溶液(47.5%の油)であり、この塩は、約10の金属比により特徴づけられる。

(実施例C-8) 実施例C-7の一般方法に従うが、初期反応混合物中のメタノールと水との重量比を、実施例C-7の2:1の比に代えて、4:3に調節して、塩基性マグネシウム塩の他の濃縮油溶液(57.5%の油)を生成する。このメタノール-水の比により、炭酸化のメタノール還流段階にて炭酸化が改良され、そして90℃での炭酸化段階中でこの混合物の増粘化を防止する。

(実施例C-9) 鉱油520部、石油スルホン酸ナトリウム(分子量480)480部および水84部の混合物を100℃まで加熱し、そしてこの温度で4時間保持する。76%塩化カルシウム水溶液86部および純度90%の水酸化カルシウム72部を添加する。この添加後、この内容物を100℃で2時間保持する。次いで、この水をストリップし、そして50℃で、メチルアルコール130部を添加し、この内容物に、50℃で実質的に中性になるまで、二酸化炭素を吹き込む。この混合物を150℃まで加熱してこのメチルアルコールおよび水を除去し、得られた塩基性スルホン酸カルシウムの油溶液を濾過する。この濾液は、16%の硫酸カルシウム灰分、2.5の金属比を有し、そして47%の油を含有する。

(実施例C-10) フラスコに、油835部、実施例C-2のポリイソブテニル無水コハク酸118部、水37部に溶解した塩化カルシウム5.9部、および60%イソブチルアルコールおよび40%イソアミルアルコールを含有するアルコール混合物140部を添加する。この内容物を攪拌し、そして水酸化カルシウム93部を添加する。攪拌を継続しつつ、合成芳香族スルホン酸(1000部、1.8当量)をゆっくりと添加する。この酸を、この温度を80℃より低く維持する速度で添加する。150℃で、揮発性物質を除去し、この内容物を約50℃まで冷却する。この温度で、上記混合アルコール127部、メチルアルコール277部および実施例C-2のアルキル化カルシウムフェネート88部を添加する。3回の水酸化カルシウムの添加(添加1回あたり171部)の第一部分を添加し、この内容物を50~60の直接塩基価まで炭酸化する。水酸化カルシウム171部の第四添加部分を添加し、この内容物を45~55の

直接塩基価まで炭酸化する。揮発性物質を蒸留し、この内容物を濾過して、41%の油、300の全塩基価、40.7%の硫酸カルシウム灰分および1.8%のイオウを含有する生成物を得る。

(実施例C-11) フラスコに、油600部、合成スルホン酸400部(0.72当量)、キシレン771部、および実施例C-2のポリイソブテニル無水コハク酸75部を添加する。この内容物を45℃まで加熱し、酸化マグネシウム87部の3部分のうちの第一部分を添加し、続いて、氷酢酸36部を添加する。メタノール31部および水59部の3部分のうちの第一部分を添加し、この内容物を48~55℃で炭酸化する。酸化マグネシウム、水およびメタノールの残り2部分を添加し、続いて、炭酸化する。真空ストリッピングにより、揮発性物質を除去する。この内容物を濾過して、32%の油、400の全塩基価、46%の硫酸マグネシウム灰分および1.6%のイオウを含有する生成物を得る。

(実施例C-12) フラスコに、テトラプロペン置換フェノール2000部および希釈油800部を添加する。この内容物を攪拌し、そして46℃まで加熱し、66℃を越えない速度で、二酸化イオウ350部を添加する。窒素スイープ(sweep)を用いて、このフラスコから、副生成物である塩化水素をはき出し、この気体を苛性トラップへと排出する。これらの内容物を濾過して、イオウ結合アルキルフェノールを得る。

【0255】上で得たイオウ結合アルキルフェノール(1000部)をフラスコに添加し、そして攪拌する。水酸化カルシウム51部を添加し、この内容物を0.5時間攪拌する。酢酸25.5部を添加し、この温度を82℃まで上げる。約60℃まで冷却した後、メチルアルコール370部、希釈油100部および水酸化カルシウム92部を添加する。この内容物に、52℃で、3時間にわたって、二酸化炭素を吹き込む。追加の水酸化カルシウム92部を添加し、続いて、さらに炭酸化する。揮発性物質をストリップし、油240部および実施例C-2のポリイソブテニル無水コハク酸85部を添加し、この内容物を濾過して、38%の油、205の全塩基価、24.5%の硫酸カルシウム灰分および2.6%のイオウを含有する生成物を得る。

(実施例C-13) 実施例C-12のフェノール1000部を添加し、次いで、99℃まで加熱する。水酸化カルシウム89部およびエチレングリコール70部を添加し、その温度を121~127℃まで上げる。これに続いて、元素イオウ181部を添加し、この内容物を、窒素を吹き込みつつ、182~188℃まで加熱する。この内容物をこの温度で9時間保持し、そして油246部を添加して中間体を形成し、この中間体1430部を炭酸化器(carbonator)に移す。エチレングリコール55部、デシルアルコール129部および水酸化カルシウム70部を添加する。これらの内容物を166

~171℃まで加熱し、そして窒素を吹き込みつつ、この温度で保持する。油1108部を添加し、この温度を218~224℃まで上げ、そして40ミリメートルHgまで真空ストリップする。この内容物を濾過して、55%の油含量、90の全塩基価、11%の硫酸カルシウム灰分および3.5%のイオウを含有する生成物を得る。

(実施例C-14) 実施例C-12のフェノール1000部を使用して99℃まで加熱することにより、実施例C-13のものと類似のカルシウムオーバーベース化イオウ結合(coupled)アルキルフェノールを調製する。水酸化カルシウム83部(2.25当量)およびエチレングリコール70部を添加する。126℃で、イオウ160部(5当量)を添加し、その温度を171℃まで上げて、その状態で9時間保持し、油175部を添加する。また、エチレングリコール150部、デシルアルコール220部および水酸化カルシウム237部

(6.42当量)を添加する。この温度を168℃に調節し、4時間にわたって窒素を吹き込みつつ保持する。次いで、表面下に、その85部が吸収されるまで、二酸化炭素を吹き込む。揮発性物質を除去するために、この温度を220℃まで上げる。150℃で希釈油1073部を添加し、この内容物を濾過して、200の全塩基価、7.2%のカルシウム、3.45%のイオウおよび41%の油を有する生成物を得る。

(実施例C-15) 反応容器に、実施例C-2のポリイソブテニル無水コハク酸121部、希釈油583部、実施例C-12のフェノール84部およびアルキル置換スルホン酸417部(0.83当量)を添加することにより、ナトリウムオーバーベース化スルホン酸を調製する。この内容物を49℃まで加熱し攪拌して、50%水酸化ナトリウム水溶液102部を添加する。次いで、その温度を86℃まで上げ、この温度で1時間保持する。水酸化ナトリウムビーズ184部(4.61当量)の4増分を添加し、各増分に続いて、二酸化炭素103部が吸収されるまで、150℃で、二酸化炭素を吹き込む。希釈油35部を添加し、この内容物を濾過して、31%の油、448の全塩基価、19.45%のナトリウムおよび1.2%のイオウを含有する生成物を得る。

(実施例C-16) 反応容器に以下を添加することにより、カルシウムオーバーベース化スルホン酸を調製する：希釈油470部、実施例C-2のポリイソブテニル無水コハク酸92部、酢酸23部、水24部および水酸化カルシウム92部(2.5当量)。0.1時間攪拌した後、実施例C-10のアルコール混合物109部を添加し、続いて、アルキル置換スルホン酸1000部

(1.4当量)を添加する。このスルホン酸は、この温度を75℃で維持する速度で、添加する。この内容物を150℃まで加熱することにより、揮発性物質をストリップする。49℃で、追加のアルコール混合物109部、実施例C-2のアルキル化カルシウムフェネート6

9部およびメチルアルコール216部を添加する。水酸化カルシウム137部(3.7当量)の4増分を添加し、各増分について、約62℃で、二酸化炭素を吹き込む。この内容物から146℃で揮発性物質をストリップし、油292部を添加し、この内容物を濾過して、42%の油、300の全塩基価、12%のカルシウムおよび1.78%のイオウを含有する生成物を得る。

【0256】他のオーバーベース化合物には、ヒドロカルビル置換カルボキシアルキレン結合フェノールがある。これらの物質は、その単純塩形態(すなわち、オーバーベース化する前の形態)では、以下の一般式により表わし得る:



ここで、Mは、1種以上の金属イオンを表わし、yは全てのMの全原子価であり、そしてAは、全体で約y個の個々のアニオン部分を有する基を含有する1種以上のアニオンを表わす。

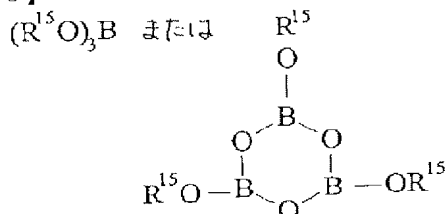
【0257】この種類のオーバーベース化合物を調製する方法は、当該技術分野で周知であり、ここでさらに詳細に説明する必要はない。例えば、米国特許第5,356,546号(その内容は、このオーバーベース化合物の調製の開示について、本明細書中で参考として援用されている)を参照せよ。

(D) ホウ酸エステル

このホウ酸エステルは、次式である:

【0258】

【化35】



【0259】ここで、 R^{15} は、独立して、水素、または2個~約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であるが、但し、少なくとも1個の R^{15} は、ヒドロカルビル基である。好ましくは、 R^{15} 基は、4個~約16個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、最も好ましく *

成分	一般	好ましくは	最も好ましくは
(A)	1 ~ 10	2 ~ 8	3 ~ 5
(B)	0.5 ~ 4	0.75 ~ 3	1 ~ 1.5
(C)	0.5 ~ 6	0.75 ~ 4	1 ~ 3

上で述べたように、成分(D)は、ホウ素基準で、20~約800 ppm(質量)のレベル、好ましくは、60~600 ppm(質量)のレベル、最も好ましくは、80~500 ppm(質量)のレベルで、成分

(A)、(B)および(C)と共に存在する。本発明の組成物内では、(A)、(B)、(C)および(D)以外の他の成分が存在し得ることが理解できる。特に好ましい成分には、消泡剤が挙げられる。本発明の潤滑組成

*は、全ての R^{15} は、脂肪族基である。 $(R^{15}O)_3B$ は、最も好ましいホウ酸エステルである。

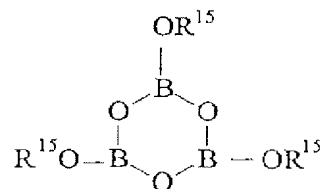
【0260】ホウ酸トリヒドロカルビルの例証的ではあるが全てを網羅していないリストは、以下のとおりである: ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリシクロヘキシル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリイソオクチル、ホウ酸トリデシル、ホウ酸トリ(C_{8-10})、ホウ酸トリ(C_{12-15})およびホウ酸オレイル。

【0261】式 $(R^{15}O)_3B$ の最も好ましいホウ酸エステルを、3モルのアルコール $R^{15}OH$ と1モルのオルトホウ酸 H_3BO_3 とを反応させることにより、調製する。この反応条件は、3モルの水を除去するために、100℃より高い温度で実行する。

【0262】次式のホウ酸エステルを、1モルのアルコール $R^{15}OH$ と1モルのオルトホウ酸 H_3BO_3 とを反応させることにより、調製する:

【0263】

【化36】



【0264】再度、その反応温度を、1モルの水を除去するために、100℃より高くする。

【0265】本発明の組成物は、主要量の油および少量の成分(A)、(B)、(C)および(D)の混合物を含有するが、但し、このホウ酸エステルおよびホウ酸塩化分散剤は、上記組成物中にて、20~約800 ppm質量のホウ素を与える。好ましくは、このホウ酸塩およびホウ酸塩化分散剤は、60~約600 ppm質量のホウ素、最も好ましくは、80~約500 ppm質量のホウ素を与える。以下は、油を含まない基準での成分(A)、(B)および(C)の重量比範囲を述べる。

物は、一般に、相当な機械的攪拌および圧力を受けるので、泡の発生を低減するかおよび/またはなくすために、消泡剤を含有させることが非常に望ましい。この発泡は、この潤滑組成物を使用する装置の機械的操作に伴って、問題を生じ得る。この消泡剤は、一般に、この潤滑組成物の重量を基準にして、約0.001重量部~約0.2重量部の量で、存在する。有用な消泡剤には、市販のジアルキルシロキサン重合体またはメタクリル酸ア

ルキルの重合体がある。

【0266】本明細書および添付の特許請求の範囲で使用する「主要量」との用語は、ある組成物が「主要量」の特定の物質を含有するとき、その量が、この組成物の50重量%より多いことを意味することを意図する。

【0267】本明細書および添付の特許請求の範囲で使用する「少量」との用語は、ある組成物が「少量」の特定の物質を含有するとき、その量が、この組成物の50重量%より少ないことを意味することを意図する。

【0268】本発明の成分を配合するとき、添加の順序は重要ではない。この油は、他の成分と共に、成分

(A)、(B)および(C)とあらかじめ配合し得、また、成分(D)を添加して、トップ処理(top treatment)として混合し得る。あるいは、成分(A)および(D)をあらかじめ混合し、次いで、油、成分(B)、(C)および他の成分と配合し得る。これらの成分の順序にかかわらず、それらは、溶液を生じる上記範囲に従って、共に配合される。

【0269】本発明の有効性を確立するためには、他の成分と共に、本発明の組成の油および成分(A)、

(B)、(C)および(D)の本発明の組成物を他の成分と共に配合して、本発明の試験調合物を得る。本発明の試験調合物を、ベースライン調合物に対して測定する。このベースライン調合物は、成分(D)を除く試験調合物の全ての成分を含有する。(A)、(B)および(C)成分の基準は、油を含まない基準である。本発明の試験調合物およびベースライン調合物の両方は、十分に調合したエンジン潤滑剤であると考えられている。これらの調合物を、それらが、エンジン油中で一般的に使用されている鉛および銅含有合金を腐食する傾向を決定

するために、評価する。

【0270】銅および鉛試験片を洗浄し、研磨し、そしてこのベースライン調合物または本発明組成物の調合物のいずれかの試料を含有する試験管中で懸濁させる。この試料を、1分間に50立方センチメートルの割合で空気を泡立たせつつ、135℃で216時間維持する。この試験の終了時点で、これらの金属片を取り除き、これらの試料を分光分析器に投入して、この油中の銅および鉛のレベルを決定する。試験前後のこの金属の測定により、この試験片の重量変化を決定する。この試験の最終時点での、この試料中の高い値の銅および鉛(ppmで測定した)は、この試料がこの試験片を攻撃し、溶解しまたは相互作用したことを意味している。

【0271】多くの市販の調合物は、鉛/銅腐食から保護するために、そして良好な耐摩耗性能を与えるために、ホウ酸塩化分散剤を含有する。しかしながら、これらの調合物の多くは、依然として、腐食ベンチ試験およびエンジンの両方において、相当な鉛腐食を生じる。以下のベンチ試験データでは、ホウ酸塩化分散剤を含有する調合物の一部は、著しい鉛腐食を生じた。このホウ酸塩化分散剤調合物にホウ酸エステルを添加すると、この鉛腐食は、著しく減った。

【0272】以下の表の実施例では、実施例1は、実施例1のベースラインである実施例Aと比較するべきであり、実施例2は、実施例2のベースラインである実施例Bと比較するべきであり、実施例3は、実施例3などのベースラインである実施例Cと比較するべきである。

【0273】

【表1】

給餌調査結果

実施例	(A)	(B)	(C)	(D)	全ppm ホウ素	Pb (ppm)	Cu (ppm)
A	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	なし	277	85	122
			実施例C-16の生成物0.27部				
			実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				
1	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	トリC ₃ ボレート0.18部	380	0	46
			実施例C-16の生成物0.27部				
			実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				
B	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	なし	277	15	225
			実施例C-16の生成物0.27部				
			実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				
2	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	トリC ₃ ボレート0.18部	388	0	248
			実施例C-16の生成物0.27部				
			実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				

実施例	(A)	(B)	(C)	(D)	全Ppm ボウ要	Pb (ppm)	Cu (ppm)
C	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	なし	244	12	9
			実施例C-16の生成物0.27部				
	実施例A-25の 生成物1.8部	実施例B-10の 生成物1.01部	実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				

3	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	なし	375	0	5
			実施例C-16の生成物0.27部				
	実施例A-25の 生成物1.5部	実施例B-10の 生成物1.01部	実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				
D	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	なし	244	47	44
			実施例C-16の生成物0.27部				
	実施例A-26の 生成物1.8部		実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				

4	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部	トリC ₈ ポレート0.16部	387	5	15
			実施例C-16の生成物0.27部				
	実施例A-26の 生成物1.8部		実施例C-9の生成物1.72部				
			実施例C-11の生成物0.34部				

実施例	(A)	(B)	(C)	(D)	全ppm ホウ素	Pb (ppm)	Cu (ppm)
E	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部 実施例C-16の生成物0.27部 実施例C-9の生成物1.72部 実施例C-11の生成物0.34部	なし	242	35	31
	実施例A-26の 生成物1.8部						
5	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部 実施例C-16の生成物0.27部 実施例C-9の生成物1.72部 実施例C-11の生成物0.34部	トリC ₆ ボレート0.18部	394	0	109
	実施例A-26の 生成物1.8部						

F	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部 実施例C-16の生成物0.27部 実施例C-9の生成物1.72部 実施例C-11の生成物0.34部 実施例C-15の生成物0.1部	なし	216	28	16
	実施例A-26の 生成物1.8部						
6	実施例A-25の 生成物2.91部	実施例B-9の 生成物1.18部	実施例C-14の生成物0.35部 実施例C-16の生成物0.27部 実施例C-9の生成物1.72部 実施例C-11の生成物0.34部 実施例C-15の生成物0.1部	トリC ₆ ボレート0.18部	383	0	7
	実施例A-26の 生成物1.8部						

【0276】本発明は、その好ましい実施態様に関連して説明しているものの、それらの種々の変更は、本明細書を読めば、当業者に明らかなことが理解されるべきである。従って、本明細書中で開示の発明は、添付の特許請求の範囲に入るこれらの変更を含むべく意図されていることが理解されるべきである。

【0277】調合物の銅-鉛ベアリング腐食を低減するための組成物であって、該組成物は、主要量の潤滑粘性のある油および少量の以下を含む腐食低減添加剤を含有する：

(A) 油を含まない基準で、20～160の全塩基価を

40 有するホウ酸塩化分散剤；

(B) リン含有酸の金属塩；および

(C) 少なくとも1種のカルボン酸塩、フェネートまたはスルホン酸塩を含有する金属オーバーベース化組成物であって、ここで、該金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムであり、ここで、改良点は、以下を包含する：

(D) ホウ酸エステルであって、ここで、該ホウ酸エステルおよび該ホウ酸塩化分散剤は、20～約800 (ppm) 質量のホウ素を与える。

【0278】

50

【発明の効果】従って、本発明の目的は、エンジンの銅-鉛ベアリング腐食を改良するための、ホウ酸塩化分散剤、リン含有酸の金属塩、金属オーバーベース化組成物*

* およびホウ酸エステルを含有する潤滑組成物を提供することである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ⁷ (参考)
C I O N	10:02		
	10:04		
	30:02		
	30:12		
	40:25		
(71) 出願人	591131338	(72) 発明者	ジェイムズ アール. シャンクリン
	29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio 44092, United States of America		アメリカ合衆国 オハイオ 44077, コンコルド, ハンティング レイク ドライブ 7458